UNTERSUCHUNGEN ZU CHALKOGENIDHALOGENIDEN DER ELEMENTE GALLIUM, INDIUM UND THALLIUM

Axel Wilms

1981

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536528_0023

UNTERSUCHUNGEN ZU CHALKOGENIDHALOGENIDEN DER ELEMENTE GALLIUM, INDIUM UND THALLIUM

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Axel Wilms

aus Düsseldorf

Düsseldorf

1981

Referent:	Prof. Dr. R. Kniep
Korreferent:	Prof. Dr. H.-H. Perkampus
Tag der mündlichen Prüfung:	10. 12. 1981

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG.....1

2. GALLIUMCHALKOGENIDHALOGENIDE GaYX.....2
   2.1 Phasenbeziehungen in den Systemen GaX_3-Ga_2Y_3 (X=Cl,Br,I;Y=Se,Te).....5
   2.2 Die Phasen GaYX (Y=Se,Te;X=Cl,Br,I) Kristallzucht und Charakterisierung.....14
   2.3 Kristallstruktur von GaTeCl.....23
   2.4 Zusammenfassende Betrachtung.....29

3. INDIUMCHALKOGENIDHALOGENIDE InYX.....30
   3.1 Phasenbeziehungen in den Systemen InX_3-In_2Y_3 (X=Cl,Br,I;Y=Se,Te).....35
   3.2 Die Phasen InYX (Y=Se,Te;X=Cl,Br,I) Kristallzucht und Charakterisierung.....44
   3.3 Kristallstruktur von InSeCl und InSeBr.....56
   3.4 Kristallstruktur von InTeBr.....60
   3.4.1 Zur Kenntnis der Phase $InTeBr_x$.....65
   3.4.2 Kristallstruktur von InSBr.....67
   3.4.3 Zur Isotypie von InSI und InSeI.....71
   3.5 Zusammenfassende Betrachtung.....74

4. THALLIUMCHALKOGENIDHALOGENIDE TlYX.....80
   4.1 Phasenbeziehungen in den Systemen TlX-Y (X=Cl,Br,I;Y=S,Se,Te).....83
   4.2 Zusammenfassende Betrachtung.....90

5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....95

6. ANHANG
   6.1 Struktur von $InBr_3$.....97
   6.2 Benutzte Rechenprogramme.....98
   6.3 Strukturfaktortabellen.....99
   6.4 Literaturverzeichnis.....107

1. EINLEITUNG

Obwohl Chalkogenidhalogenide von Hauptgruppenelementen bereits seit Ende des 19. Jahrhunderts bekannt sind, erfuhren sie insbesondere unter festkörperchemischen und -physikalischen Gesichtspunkten erst in neuerer Zeit eine Renaissance*. Beispielhaft hierfür sind die Chalkogenidhalogenide der V. Hauptgruppe, deren typische Vertreter die SbSI-isotypen Phasen sind. Aufgrund ihrer äußerst interessanten Eigenschaften wie Photoleitung, Ferroelektrizität, Piezoelektrizität, außergewöhnlichem elektrooptischem und optomechanischem Verhalten usw. gewinnen sie in zunehmendem Maße auch anwendungsbezogenes Interesse (Scott 1974). Die Bindungsverhältnisse in kristallinen V-VI-VII Phasen mit der Zusammensetzung 1:1:1 (Reski 1981) lassen eine Verwandtschaft zu den entsprechenden Chalkogenidhalogeniden von Elementen der III. Hauptgruppe möglich erscheinen. Nach der Mooser-Pearson Beziehung (1957) sind auch von dieser Verbindungsklasse Halbleitereigenschaften zu erwarten.

Wegen der unzureichenden Kenntnis von kristallinen III-VI-VII Phasen ist das Ziel der vorliegenden Untersuchungen, einen Beitrag zur Festkörper- und Strukturchemie dieser Verbindungen mit 1:1:1 Zusammensetzung zu leisten. Die Arbeit befaßt sich mit Chalkogenidhalogeniden ((S),Se,Te;Cl,Br,I) der Elemente Gallium, Indium und Thallium und ist in der genannten Reihenfolge auch bezüglich der Literaturübersichten, Ergebnisse und zusammenfassenden Diskussionen gegliedert. Ausgehend von bereits in der Literatur enthaltenen Informationen liegt der Schwerpunkt auf der Ermittlung von Phasengleichgewichten, der Durchführung von Kristallzuchtexperimenten und der strukturellen Charakterisierung der ternären Phasen. Erste Untersuchungen an Aluminiumchalkogenidhalogeniden sind nicht in diese Arbeit aufgenommen.

* Übersichtsartikel: Walton (1972); Keppert (1972); Rice (1978); Atherton & Hooloway (1979); Fenner et al. (1980)

2. GALLIUMCHALKOGENIDHALOGENIDE GaYX

Die grundlegende Arbeit auf dem Gebiet der Galliumchalkogenidhalogenide GaYX (Y=S,Se,Te;X=Cl,Br,I) ist von Hahn & Katscher (1963). Die Darstellung der Chloride und Bromide erfolgt aus äquimolaren Mengen GaX_3 und Ga_2Y_3 im Temperaturbereich von 260-345°C innerhalb von 5 bis 21 Tagen im geschlossenen System. Die Iodide erhält man durch Umsetzung äquivalenter Mengen der Elemente unter gleichen Bedingungen. Die Reaktionsprodukte sind äußerst feuchtigkeitsempfindlich und zersetzen sich im Vakuum zwischen 230 und 330°C. Weitere Eigenschaften, wie Habitus, Farbe und Dichte werden genannt. Röntgenographische Pulveruntersuchungen zeigen die Verbindungen als eigenständige Phasen, lassen aber keine Aussage über die Strukturen der Verbindungen zu. Es wird lediglich darauf hingewiesen, daß die Pulverdiagramme von GaSeCl, GaSeBr, GaSeI und GaTeI Ähnlichkeiten aufweisen.

Eine Reihe thermoanalytischer Arbeiten liefern weitere Beiträge zur Charakterisierung der Phasen GaYX. Dampfdruckmessungen an den Systemen GaSe-I_2, GaTe-Br_2 und GaTe-I_2 von Gadzhiev et al. (1971), Zaidova et al. (1979) und Kuliev et al. (1971) zeigen die Bildung der jeweiligen ternären Phase GaYX. Beim GaTeBr wird Sublimation und peritektische Zersetzung in $GaBr_3$ und Ga_2Te_3 bei 280±5°C beobachtet. Chernykh & Safonov (1979) berichten über die vollständige Untersuchung des Systems Ga-Te-Cl mit DTA und Röntgenmethoden. Hiernach existieren nur die beiden von Fedorov & Khagleeva (1966) (siehe Tab. 2.1) untersuchten Phasen $GaTeCl_7$ und Ga_2TeCl_{10}. Der Schnitt $GaCl_3$-Ga_2Te_3 wird ohne Verbindungsbildung als eutektisch mit einer Monotektikalen bei 520°C beschrieben.

Eine Übersicht der von der Zusammensetzung GaYX abweichenden Galliumchalkogenidhalogenide ist in Tab. 2.1 gegeben.

Tab. 2.1 Literaturübersicht zu Galliumchalkogenidhalogeniden mit von GaYX abweichender Zusammensetzung (Y=Chalkogen;X=Halogen).

Phase	Darstellung	Charakterisierung	Literatur
$GaSCl_7$	$GaCl_3 + SCl_2$	analytisch	Fortunatov & Fokina (1967)
$GaSeCl_7$	$GaCl_3 + SeCl_4$	System $GaCl_3$-$SeCl_4$	Fedorov & Khagleeva (1966)
		Raman	Gerding & Stufkens (1969)
$GaTeCl_7$	$GaCl_3 + TeCl_4$	System $GaCl_3$-$TeCl_4$	Fedorov & Khagleeva (1966)
		Raman	Gerding et al. (1970)
		IR	Gol'dshtein et al. (1973)
		DTA	Konov et al. (1975)
GaS_4Cl_7	$GaCl_3 + S_2Cl_2$	System $GaCl_3$-S_2Cl_2	Matyashchuk & Fokina (1978)
Ga_2SeCl_{10}	$GaCl_3 + SeCl_4$	System $GaCl_3$-$SeCl_4$	Fedorov & Khagleeva (1966)
Ga_2TeCl_{10}	$GaCl_3 + TeCl_4$	System $GaCl_3$-$TeCl_4$	Fedorov & Khagleeva (1966)
$Ga_2S_2Cl_8$	$GaCl_3 + S_2Cl_2$	System $GaCl_3$-S_2Cl_2	Matyashchuk & Fokina (1978)
$Ga_2S_6Cl_{12}$	$GaCl_3 + S_2Cl_2$	analytisch	Fortunatov & Fokina (1963)
Ga_3SCl_{13}	$GaCl_3 + S_2Cl_2$	analytisch	Fortunatov & Fokina (1963)
$Ga_9S_8Cl_{11}$	$GaCl_3 + Ga_2S_3$	röntgenographisch +	Hardy & Cottreau (1966)
$Ga_9S_8Br_{11}$	$GaBr_3 + Ga_2S_3$	analytisch	Hardy & Cottreau (1966)
System GaI_3-TeI_4 :	einfach eutektisch		Fedorov et al. (1967)

Wie den bisherigen Darstellungen zu entnehmen ist, liegen zwar grundlegende Kenntnisse über die Phasen GaYX vor; sie erweisen sich allerdings als nicht ausreichend charakterisiert. Dies kommt insbesondere durch die Tatsache zum Ausdruck, daß von keiner der Verbindungen strukturelle Informationen vorliegen. Weiterhin ist der Widerspruch zwischen Hahn & Katscher (1963) und Chernykh & Safonov (1979) bezüglich der Existenz der Phase GaTeCl interessant.

Ausgehend von den in der Literatur beschriebenen Verbindungen GaYX war das Ziel der vorliegenden Untersuchungen, weitere Beiträge zur Synthese, Kristallzucht und chemischen und strukturellen Charakterisierung der Galliumchalkogenidhalogenide GaYX zu liefern. Eine günstige Voraussetzung zur Ermittlung der Kristallzuchtbedingungen von Verbindungen ist die Kenntnis der Phasenbeziehungen eines geeigneten Gehaltsschnittes, der die jeweilige intermediäre Phase enthält. Hier bot es sich an, die Systeme GaX_3-Ga_2Y_3 zu untersuchen, da die ternären Verbindungen GaYX hinsichtlich ihrer Zusammensetzung als intermediäre Phasen dieser Schnitte zu betrachten sind. Gleichzeitig sind die Randkomponenten stabile, kongruent schmelzende Phasen der jeweiligen binären Systeme, und eine formale Betrachtung zeigt alle Elemente in ihrer stabilsten Oxidationsstufe. Von einer Untersuchung der Sulfidsysteme wurde aufgrund des hohen Schmelzpunktes von Ga_2S_3 (1255°C) und den damit verbundenen apparativen Schwierigkeiten vorerst abgesehen. Das System $GaCl_3$-Ga_2Te_3 wurde wegen der widersprüchlichen Aussage bezüglich der Existenz von GaTeCl neu bestimmt. Unter Kenntnis der Phasenbeziehungen in den Systemen sollten, falls die Verbindungen GaYX existieren, Kristallzuchtexperimente zu den ternären Phasen durchgeführt werden. Ziel war es, gutkristallines Material zur strukturchemischen Charakterisierung der Phasen zu erhalten.

2.1 Phasenbeziehungen in den Systemen GaX_3-Ga_2Y_3 (X=Cl,Br,I;Y=Se,Te)

Einleitend seien die Herkunft und Ergebnisse der Reinheitskontrolle der benötigten Ausgangsverbindungen beschrieben. Die Einphasigkeit wurde mit DTA und röntgenographischen Untersuchungen am Pulver überprüft. Zusätzlich wird in kurzer Form über die Strukturen der Verbindungen berichtet, da diese Informationen im Verlauf der Arbeit für vergleichende Betrachtungen benötigt werden.

$GaCl_3$: Ventron, 99.999%; Schmp.: 78°C, Greenwood & Worrall (1957): 77.75°C. Das Röntgenpulverdiagramm weist gute Übereinstimmung mit dem berechneten auf. Die dabei zugrunde gelegten Strukturparameter von Wallwork & Warrall (1965) zeigen die Struktur von $GaCl_3$ als trikline Inselstruktur mit Ga_2Cl_6-Bauelementen.

$GaBr_3$: Die Darstellung erfolgt durch Überleiten von Brom (Merck, 99.5%) über eine ca. 200°C heiße Galliumschmelze (Ventron, 99.9999%) unter Verwendung von Argon als Trägergas. Das weiße Produkt wird unter Vakuum in Ampullen eingeschmolzen und zur Reinigung von 110°C auf Raumtemperatur sublimiert (Knuppertz 1981). $GaBr_3$ ist farblos, und die Kristalle sind von plattigem Habitus. Schmp.: 121°C, Dudareva et al. (1977): 122°C. Das Röntgenpulverdiagramm zeigt gewisse Ähnlichkeit zum GaI_3-Diagramm. Strukturelle Informationen von $GaBr_3$ liegen nicht vor.

GaI_3: Darstellung durch lineares Aufheizen (ca. 1°C/min) eines stöchiometrischen Gemisches aus Gallium und Iod (Merck, 99.5%) in einer evakuierten Ampulle

auf 260°C. Nach 14 Stunden wird die Temperatur auf 200°C gesenkt und das Produkt auf Raumtemperatur sublimiert. GaI_3 ist von hellgelber Farbe, und die Kristalle besitzen plattigen Habitus. Schmp.: 212°C, Greenwood & Worrall (1957): 211.5°C. Das Röntgenpulverdiagramm läßt gute Übereinstimmung zu den Werten von Corbett & McMullan (1955) erkennen. Amma & Rundle (1958) berichten, daß GaI_3 eine orthorhombische Schichtenstruktur mit kantenverknüpften $GaI_{4/4}I_2$-Oktaedern besitzt.

Ga_2Se_3: Durch Aufschmelzen in evakuierten Ampullen bei 1150°C erfolgt die Umsetzung von stöchiometrischen Mengen Gallium und Selen (Kap. 4.1) zu Ga_2Se_3. Ga_2Se_3 wird ca. 14 Stunden in der Schmelze gehalten und dann mit ca. 2°C/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt ist in kompakter Form von dunkelgrauer Farbe und metallisch glänzend. Im gepulverten Zustand ist es rot. Schmp.: 1012°C, Dieleman & Engelfriet (1971): 1010±5°C. Das Röntgenpulverdiagramm stimmt mit den von Hahn & Klingler (1949) beschriebenen Werten überein. Hahn (1952) beschreibt die Struktur von Ga_2Se_3 und Ga_2Te_3 als deffekttetraedrisches Zinkblendegitter mit wahrscheinlich geordneter Verteilung der Metallatome. Die von Palatnik & Belova (1966) und Khan (1977) berichteten ß- und γ-Modifikationen sind keine Hochtemperaturmodifikationen von Ga_2Se_3, sondern die Autoren kennzeichnen so Ga_2Se_3-Phasen mit von der Stöchiometrie 2:3 abweichender Zusammensetzung.

Ga_2Te_3: Die Herstellung gelingt wie beim Ga_2Se_3 durch Aufschmelzen von stöchiometrischen Mengen Gallium und Tellur (Kap. 4.1). Nach ca. 14 Stunden wird das

Produkt mit ca. $2^{o}C$/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Ga_2Te_3 ist grau, metallisch glänzend und äußerst spröde. Schmp.: $791^{o}C$, Newman et al. (1961): $792\pm2^{o}C$. Die Pulverdiagrammwerte von Hahn & Klingler (1952) werden bestätigt. In der von Hahn (1952) berichteten Struktur (s.o.) wird von Newman & Cundal (1963) eine orthorhombische Überstruktur gefunden.

Die Ermittlung der Phasengleichgewichte erfolgte mittels Differenzthermoanalyse (DTA) und röntgenographischer Untersuchungen am Festkörper. Für die DTA-Messungen wurden die Ausgangsverbindungen und definierte, abgewogene Mischungen der Randkomponenten unter Argon in Quarzampullen mit Thermoelementführung gefüllt. Um möglichst kondensierte Bedingungen zu gewährleisten, wurde ein hoher Füllungsgrad der Ampullen angestrebt. Die Anzahl der hergestellten Proben ist den jeweiligen Phasendiagrammen zu entnehmen. Die Ampullen wurden am Vakuum (0.01 mbar) unter gleichzeitiger Kühlung mit flüssigem Stickstoff abgeschmolzen. Zur Abreaktion und Homogenisierung wurden die Proben aufgeschmolzen, mehrere Stunden lang in der Schmelze gehalten und einige Male geschüttelt. Nach dem anschließenden Abschrecken in flüssigem Stickstoff wurden die Proben zur Equilibrisierung angelassen. Die zum Aufschmelzen und Tempern benötigten Temperaturen waren vorausgegangenen DTA-Messungen an mehreren Proben des jeweiligen Systems entnommen. Die Anlaßtemperaturen und -zeiten sind unten aufgeführt. Proben für die Röntgenuntersuchungen wurden in normalen Quarzampullen analog den DTA-Ampullen hergestellt und behandelt. Die Messungen an den getemperten Proben erfolgte mit DTA-Apparaturen nach Kniep & Schaefer (1975). Die verwendete Aufheizrate betrug ca. $3^{o}C$/min. Ni/CrNi-Thermoelemente dienten zur Temperaturmessung. Referenzmaterial war Schamottemehl. Die Ermittlung der Festkörpergleichgewichte erfolgte zusätzlich mit Röntgen-

pulveraufnahmen nach der Guinier-Methode (Enraf-Nonius Kamera FR 552; $Cu_{K\alpha}$-Strahlung). Hierzu wurden die angelassenen Proben unter Argon gemörsert und in Glaskapillaren eingeschmolzen.

Alle Proben der Systeme GaX_3-Ga_2Y_3 (X=,Br,I;Y=Se,Te) wurden wie oben beschrieben behandelt. Die Proben ≥50% Ga_2Y_3 wurden bei 400°C und die halogenreichen Proben ca. 10-20°C unterhalb der jeweiligen eutektischen Temperatur angelassen. Die Temperzeit lag zwischen 7 und 42 Tagen. Erste Voruntersuchungen an den Chloridsystemen zeigten, daß es nahezu unmöglich war, die Proben aufzuschmelzen. Aufgrund des hohen Dampfdruckes des Halogenides explodierten die Ampullen in Abhängigkeit von ihrem $GaCl_3$-Gehalt zwischen 250 und 540°C. Deshalb wurden die Proben mit ≤20 Mol% Ga_2Y_3 linear (1°C/min) auf 200°C, die Proben mit >20 Mol% Ga_2Y_3 analog auf 400°C aufgeheizt und mindestens sieben Tage lang bei diesen Temperaturen gehalten. Die Abreaktion der Randphasen war dann innerhalb weniger Tage visuell zu beobachten. Hier zwei Beispiele: Die Probe mit 20 Mol% Ga_2Se_3 wies nicht mehr die rote Farbe der Ausgangsverbindung Ga_2Se_3 auf und beinhaltete nur noch eine heterogene Mischung aus einem weißen Festkörper und einer Schmelze. Proben mit ≥50 Mol% Ga_2Y_3 zeigten nur noch die heterogene Mischung eines weißen und eines roten (Ga_2Se_3) bzw. eines schwarzen (Ga_2Te_3) Festkörpers, was auf die Abreaktion von $GaCl_3$ hindeutete. Die Ergebnisse der Untersuchungen an den Phasendiagrammen GaX_3-Ga_2Y_3 (X=Cl,Br,I;Y=Se,Te) sind in den Abb. 2.1-2.6 dargestellt.

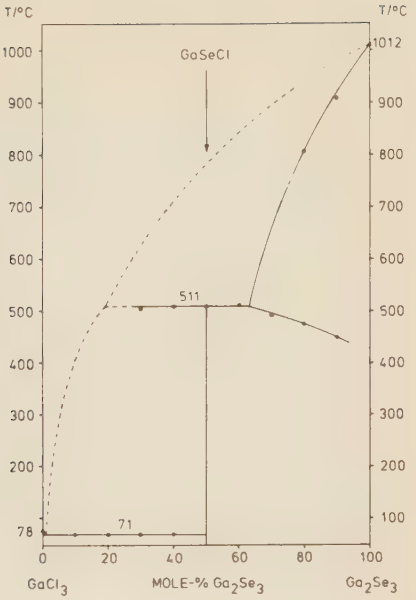


Abb. 2.1
Das Phasendiagramm
$GaCl_3$-Ga_2Se_3

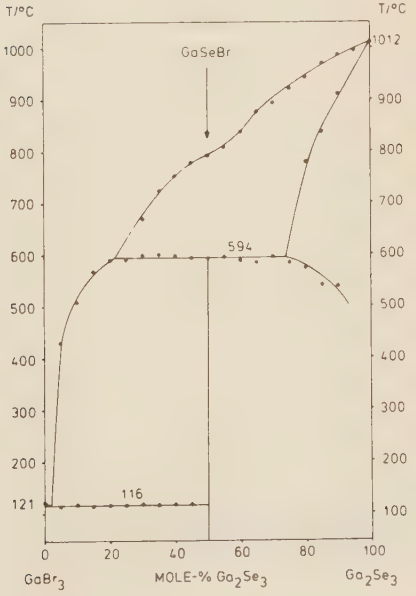


Abb. 2.2
Das Phasendiagramm
$GaBr_3$-Ga_2Se_3

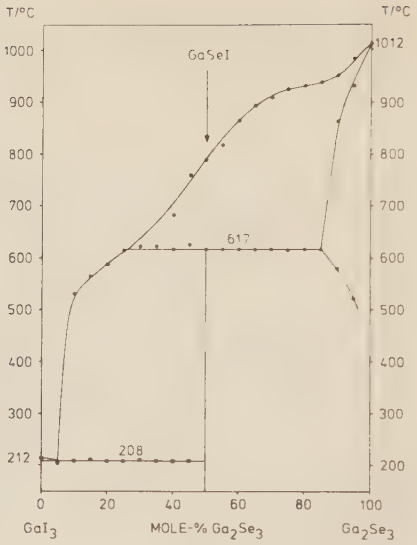


Abb. 2.3
Das Phasendiagramm
GaI_3-Ga_2Se_3

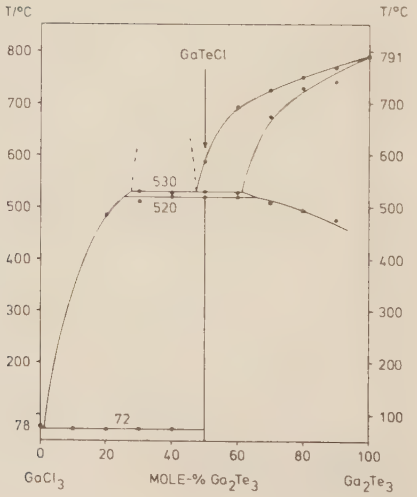


Abb. 2.4
Das Phasendiagramm
$GaCl_3$-Ga_2Te_3

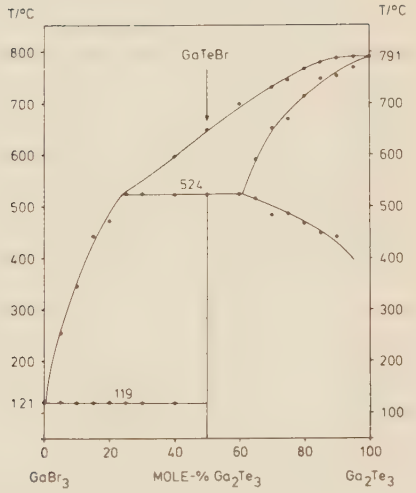


Abb. 2.5
Das Phasendiagramm
$GaBr_3$-Ga_2Te_3

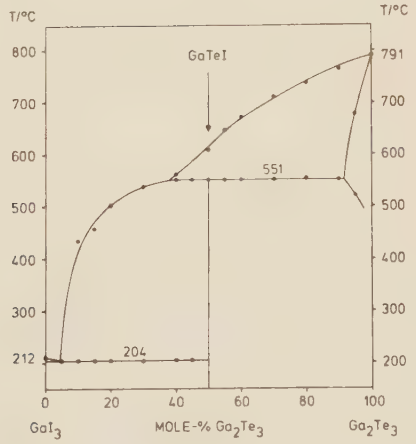


Abb. 2.6
Das Phasendiagramm
GaI_3-Ga_2Te_3

Im System $GaCl_3$-Ga_2Se_3 konnten Liquiduseffekte nicht gemessen werden, da die Proben ≤20 Mol% Ga_2Se_3 bei nicht reproduzierbaren Temperaturen explodierten. Proben zwischen 30 und 60 Mol% Ga_2Se_3 explodierten jeweils bei 511°C. Ursache hierfür ist das inkongruente Schmelzverhalten von GaSeCl. Bei 511°C zerfällt GaSeCl in eine halogenreiche Schmelze und ein Ga_2Se_3 Mischkristallisat. Mit dem Entstehen der Schmelze, die bei diesen Temperaturen einen äußerst hohen Dampfdruck besitzt, ist ein sprunghafter Druckanstieg in dem Probengefäß verbunden, dem dieses nicht standhalten kann. Das Schmelzen des Ga_2Se_3-Mischkristalls in den Proben mit 80 und 90 Mol% Chalkogenidgehalt wurde mit einer Aufheizrate von ca. 8°C/min gemessen. Im System $GaCl_3$- Ga_2Te_3 konnten in Proben ≤ 20 Mol% Ga_2Te_3 aus den oben genannten Gründen keine Liquiduseffekte ermittelt werden.

Die röntgenographischen Untersuchungen am Pulver zeigen die Phasendiagramme GaX_3-Ga_2Y_3 (X=Cl,Br,I;Y=Se,Te) als quasibinäre Schnitte der jeweiligen ternären Systeme. Allen Systemen ist die Existenz einer thermodynamisch stabilen Phase GaYX mit inkongruentem Schmelzverhalten gemeinsam. Die Schmelzpunkte der ternären Verbindungen verlagern sich sowohl in den Selenid- als auch in den Telluridsystemen mit fallendem Molekulargewicht zu niedrigeren Temperaturen. Parallel hierzu verschieben sich die eutektischen Punkte zu niedrigeren Temperaturen und zu höheren Halogenidgehalten. Über die eutektische Zusammensetzung der Chloridsysteme kann wegen fehlender Meßpunkte keine Aussage gemacht werden. Sämtliche Phasendiagramme weisen eine Mischkristallbildung der Chalkogenphase auf. Dieses mit DTA ermittelte Ergebnis wird durch visuelle Beobachtungen bestätigt. Ein Beispiel: Proben des Systems $GaCl_3$-Ga_2Se_3 mit 80 und 90 Mol% Chalkogenidgehalt zeigen bei 600°C eine homogene, feste Phase. Würde Ga_2Se_3 kein Mischkristallisat bilden, so müßte eine heterogene Mischung eines Festkörpers und einer Schmelze

vorliegen. Die Größe des Mischkristallbereiches nimmt in den Selenid- und Telluridsystemen vom Iodid zum Chlorid zu. In den Systemen von $GaCl_3$ und $GaBr_3$ mit Ga_2Te_3 ist der Mischkristallbereich nahezu gleich groß. Der Liquidusverlauf aller Systeme läßt Entmischungstendenzen der Schmelzen erkennen. Diese Tendenz nimmt in beiden Chalkogenidsystemen vom GaI_3 zum $GaCl_3$ zu und wird durch das Auftreten einer Monotektikalen (530°C) im System $GaCl_3$- Ga_2Te_3 verdeutlicht. Auffallend ist der nahezu gleiche Schmelzpunkt von GaTeCl und GaTeBr und die vergleichbare Ausdehnung des Einphasenraumes von Ga_2Te_3 in den entsprechenden Systemen.

Wie in Kap. 2 berichtet, war das gesamte System Ga-Te-Cl und damit auch der Schnitt $GaCl_3$-Ga_2Te_3 schon Gegenstand thermoanalytischer und röntgenographischer Untersuchungen (Chernykh & Safonov 1979). Danach ist die Verbindung GaTeCl keine stabile Phase des Systems Ga-Te-Cl. Im Gegensatz dazu wird in der vorliegenden Arbeit GaTeCl als thermodynamisch stabile Phase des Systems $GaCl_3$-Ga_2Te_3 beschrieben. Diese Diskrepanz läßt sich mit dem folgenden Experiment und dem Vergleich der Meßergebnisse klären. Zum Experiment: Eine Probe der Zusammensetzung $GaCl_3$:Ga_2Te_3=40:60 Mol% zeigt, nachdem sie mehrere Tage lang bei 400°C angelassen wurde, nur zwei feste Phasen im Probengefäß. Nach Chernykh & Safonov (1979) müßte eine solche Probenzusammensetzung bei 400°C ein heterogenes Gemisch aus Ga_2Te_3 und einer halogenreichen Schmelze zeigen. Da dieser Sachverhalt nicht beobachtbar ist, muß im Widerspruch zu den Ergebnissen der genannten Autoren eine Reaktion unter Bildung einer ternären Phase stattgefunden haben. Diese Betrachtung setzt voraus, daß das System $GaCl_3$-Ga_2Te_3 quasibinär ist, was sowohl von Chernykh & Safonov (1979) als auch in dieser Arbeit ermittelt wurde.

Der Vergleich der Literaturergebnisse mit den vorliegenden

Untersuchungen am System $GaCl_3$-Ga_2Te_3 zeigt bezüglich der DTA-Messungen deutliche Parallelen, unterscheidet sich aber in der Aussage. Sowohl die eutektische Temperatur, als auch der Verlauf der Liquiduskurve und die Entmischung der Schmelze im halogenidreichen Bereich stimmen in beiden Ergebnissen nahezu überein. Der wesentliche Unterschied jedoch liegt in der Tatsache, daß die von Chernykh & Safonov (1979) beschriebene Monotektikale bei 520°C tatsächlich die Peritektikale von GaTeCl ist. Abgesehen von den bereits dargelegten Ergebnissen ist die Existenz der Phase GaTeCl durch eine vollständige Strukturanalyse abgesichert (Kap. 2.3).

2.2 Die Phasen GaYX (Y=Se,Te;X=Cl,Br,I) Kristallzucht und Charakterisierung

Ziel der Kristallzucht der Verbindungen GaYX (Y=Se,Te; X=Cl,Br,I) ist es, unter Kenntnis der Phasenbeziehungen in den Systemen GaX_3-Ga_2Y_3 (siehe Kap. 2.1) möglichst gutes Kristallmaterial herzustellen.

Die Einkristallzucht der Phasen GaYX erfolgte durch Anlassen abreagierter, äquimolarer Gemische aus GaX_3 und Ga_2Y_3. Die dafür günstigsten Temperaturen lagen für GaSeI und GaTeI zwischen 250 und 300°C, für die Chlorid- und Bromidphasen bei 400°C. Die benötigten Anlaßzeiten betrugen minimal eine Woche. Versuche, die Galliumchalkogenidhalogenide nach dem Bridgman-Verfahren zu züchten, stießen bei den Chlorid- und meistenteils auch bei den Bromidphasen auf experimentelle Schwierigkeiten. Die bei diesem Verfahren aufgrund der Verhältnisse in den Phasendiagrammen (siehe Kap. 2.1) benötigten Schmelztemperaturen von 400-600°C führten wegen der besonders hohen Dampfdrücke der Schmelzen bereits vor Erreichen einer homogenen Flüssigkeit zur Zerstörung der Kristallzuchtampullen. Das ausgesprochen fase-

rige Kristallmaterial der Iodidphasen (s.u.) besaß, nach dem Bridgman-Verfahren gezüchtet, eine schlechtere Qualität als durch Anlassen erhaltenes Material.

Zur mikromorphologischen Untersuchung des Kristallmaterials wurde die Rasterelektronenmikroskopie herangezogen. Die hiermit verbundene energiedispersive Röntgenanalyse (Elektronenstrahlmikroanalyse) ließ die qualitative und halbquantitative analytische Untersuchung der Substanzen zu. Sämtliche in dieser Arbeit abgebildete Kristalle sind Rasteraufnahmen.

Die Auswertung der Röntgenpulverdiagramme wurde in Referenz zu einem α-Quarz Spektrum vorgenommen. Die Linien wurden ihren geschätzten Intensitäten nach in zehn Gruppen eingeteilt. Unter Kenntnis der Strukturparameter ließen sich die entsprechenden Pulverdiagramme berechnen (Kap. 6.2). Der Vergleich von berechnetem und beobachtetem Spektrum klärte die Frage, inwieweit die ermittelte Kristallstruktur für die gesamte Substanz repräsentativ ist. Weiterhin dienten die Pulverdiagramme zur Überprüfung der Übereinstimmung zwischen gezüchteter Verbindung und der im jeweiligen Phasendiagramm beschriebenen, thermodynamisch stabilen Phase.

Die röntgenographischen Einkristalluntersuchungen erfolgten an unter Argon in Glaskapillaren eingeschmolzenen Kristallen. Die Gittermetrik konnte aus Weissenberg- und Buergeraufnahmen ermittelt werden. Die in dieser Arbeit mit Standardabweichungen genannten Gitterkonstanten wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer (Kap. 2.3) bestimmt. Die Raumgruppe ließ sich aus den Auslöschungsgesetzen (International Tables 1969) bestimmen. Da jedoch in einigen Fällen nur eine Raumgruppenauswahl ermittelt werden konnte, mußte die Zutreffende durch vollständige Strukturanalyse bestimmt werden. Nur dieses Ergebnis wird im laufenden Text genannt.

Auf Abweichungen von den beschriebenen experimentellen Bedingungen wird an den entsprechenden Stellen hingewiesen.

GaSeCl, GaSeBr, GaSeI und GaTeI

Das durch Anlassen gezüchtete Kristallmaterial zeigt einen deutlich nadeligen Habitus mit ausgezeichneter Spaltbarkeit längs der Kristallnadeln (Abb. 2.9-2.11 und 2.14). Einige größere Kristalle von GaSeBr und GaTeI lassen einen etwas abgeplatteten Habitus der Nadeln erkennen. Die Selenidphasen sind farblos, GaTeI hingegen ist hellgelb. Die maximale Länge der Kristalle beträgt 10 mm. Der Durchmesser der Nadeln liegt fast immer unter 1/10 mm. Unter mechanischer Beanspruchung erweisen sie sich als sehr duktil. Die halbquantitative Elektronenstrahlmikroanalyse zeigt die Verbindungen mit einer Zusammensetzung von etwa 1:1:1 für Ga:Y:X. Die Röntgenpulverdiagramme (Abb. 2.7) kennzeichnen die gezüchteten Verbindungen als die thermodynamisch stabilen Phasen der jeweiligen Systeme. Zu den von Hahn & Katscher (1963) beschriebenen Pulverdiagrammen lassen sich Parallelen erkennen. Die Ähnlichkeit der Selenidphasen untereinander kann bestätigt werden. Röntgenographische Einkristalluntersuchungen an GaSeBr und GaTeI bieten bisher nicht die Möglichkeit, eine sinnvolle Gittermetrik aufzustellen. Hierzu Details: Oszillationsaufnahmen, durchgeführt mit 28 GaTeI-Kristallen, zeigen in erster Betrachtung die Längsachse der Kristallnadeln mit m Symmetrie und einer Achsenlänge von ca. 1400 pm. Tatsächlich kann dieser Wert nicht als gesichert angenommen werden, da die Reflexe nicht genau auf den Schichtlinien (1400 pm) liegen. Die Beobachtung wird durch Rotationsaufnahmen am Einkristalldiffraktometer $P2_1$ bestätigt. Demzufolge ist die Längsachse der Kristalle im günstigsten Falle viermal so lang. Auch hier können nicht alle Reflexe den entsprechenden Schichtlinien zugeordnet werden.

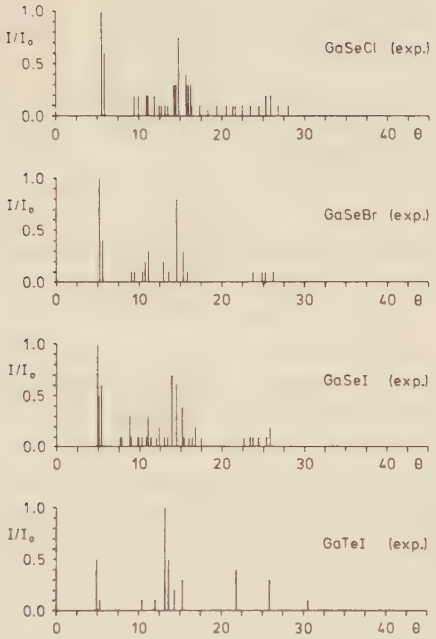


Abb. 2.7 Die beobachteten (exp.) Röntgenpulverdiagramme von GaSeCl, GaSeBr, GaSeI und GaTeI

Sowohl Buergeraufnahmen als auch kristallographische Untersuchungen weisen für einen optisch völlig klaren GaSeBr-Kristall auf eine monokline Gittermetrik von a=1844, b=1313, c=1870 pm und ß=115° hin. In Analogie zum GaTeI können eine Reihe von Reflexen auf den Rotationsaufnahmen um die Nadelachse (1313 pm) nicht der genannten Metrik zugeordnet werden. Hiermit im Zusammenhang ist interessant, daß in dieser Metrik kein 0k0 Reflex beobachtet wird, während für k00 und 00l gilt: h(l)=2n. Gleiche Untersuchungen an einem zweiten GaSeBr-Kristall bestätigen diese Befunde.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Aufgrund substanz- oder kristallspezifischer Eigenschaften ist es bisher nicht gelungen, sinnvolle Gittermetriken für GaSeBr und GaTeI zu ermitteln. Insbesondere die Bestimmung der Nadelachsenlänge bereitet Schwierigkeiten. Hierfür lassen sich mehrere mögliche Ursachen anführen:

a) Die Nadelachsenlänge liegt tatsächlich im Bereich 5000 pm. Hierfür sprechen Ergebnisse von Hardy & Cottreau (1966). Sie beschreiben für die vergleichbaren Phasen $Ga_9S_8X_{11}$ (X= Cl,(Br)) eine Gittermetrik von a=1774 (1815), b=5890 (5965), c=1892 (1988) pm und ß=122.2° (127.5°).

b) Das bisher vorliegende Material besitzt keine Einkristallqualität. Dagegen spricht die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse als auch die optische Klarheit der GaSeBr-Kristalle.

c) Substanzspezifische Eigenschaften wie z.B. systematische Vervielfingung täuschen falsche Gittermetriken vor.

Zur Klärung dieser Fragestellungen sind weitere Versuche vorgesehen.

GaTeCl und GaTeBr

Die durch Anlassen gezüchteten Kristalle zeigen orthorhombische Tracht und plattigen Habitus (Abb. 2.12 und 2.13). Gute Spaltbarkeit liegt längs der Plättchenebene vor. Beide Verbindungen sind hellgelb bis farblos und besitzen eine maximale Kristallgröße von ca. 0.4 mm. Die halbquantitativen energiedispersiven Röntgenanalysen zeigen die Phasen in der ternären Zusammensetzung Ga:Te:X von etwa 1:1:1. Durch Röntgenpulveraufnahmen kann bestätigt werden, daß die Phasen als die thermodynamisch stabilen Verbindungen des jeweiligen Systems GaX_3-Ga_2Te_3 zu betrachten sind. Gleichzeitig läßt der Vergleich mit den von Hahn & Katscher (1963) beschriebenen Diagrammen Parallelen erkennen. Die Gittermetrik der Verbindungen (Tab. 2.2) deutet auf eine Isotypiebeziehung hin.

Tab. 2.2 Kristallographische Daten von GaTeCl und GaTeBr

	GaTeCl	GaTeBr
Gittermetrik	orthorh.	orthorh.
a (pm)	585.2(2)	607
b	1446.6(9)	1518
c	408.2(1)	413
V (10^{-6} pm^3)	345.6(3)	381
Raumgruppe	Pnnm	Pnnm
$Dichte_{ber.}$ (Mg/m^3)	4.47	4.48
Z	4	4
Lin.Abs.Koeff. μMoK_α (cm^{-1})	174.1	262.4

Diese Annahme wird im Vergleich der beobachteten mit den berechneten Röntgenpulverdiagrammen bestätigt (Abb. 2.8). Den berechneten Diagrammen liegt die beschriebene Gittermetrik und die Strukturdaten von GaTeCl (Kap. 2.3) zugrunde.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Die durch Anlassen von äquimolaren Gemischen GaX_3/Ga_2Y_3 (Y=Se,Te;X=Cl,Br,I) gezüchteten Galliumchalkogenidhalogenide GaYX sind die thermodynamisch stabile Phasen der in Kap. 2.1 beschriebenen Systeme GaX_3-Ga_2Y_3. Kristalle aller Verbindungen sind mehrere Stunden lang an Luft haltbar. Bezüglich ihrer Eigenschaften gliedert sich die Substanzklasse in zwei Gruppen. Alle Selenidphasen und GaTeI kristallisieren in dünnen, langen Nadeln, während die isotypen Verbindungen GaTeX (X=Cl,Br) orthorhombische, plattige Kristalle bilden. Isotypiebeziehungen der Selenidphasen untereinander und möglicherweise auch zum GaTeI kann

nur vermutet werden, da keine vollständigen Strukturanalysen vorliegen.

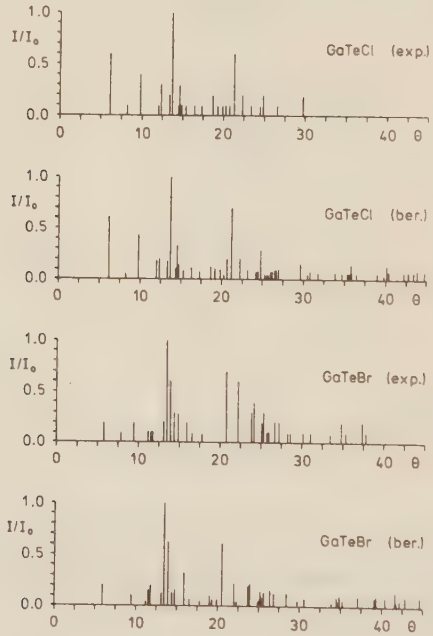
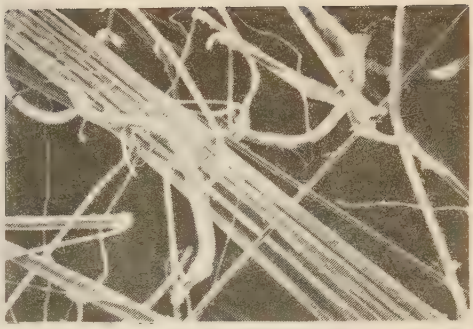
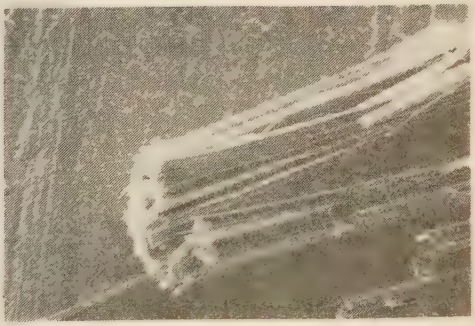


Abb. 2.8 Die beobachteten (exp.) und berechneten (ber.) Röntgenpulverdiagramme der isotypen Phasen GaTeCl und GaTeBr



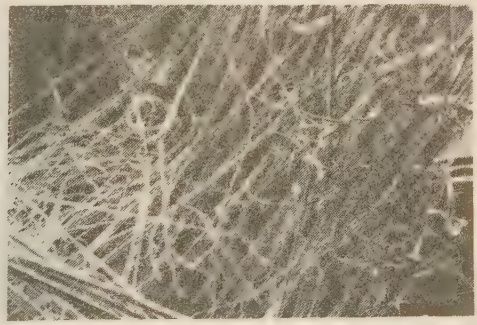
0.50 mm

Abb. 2.9 GaSeCl-Nadeln zeigen gute Spaltbarkeit längs der Nadelachse und sind sehr duktil.



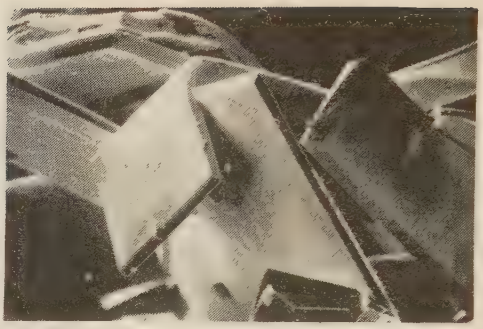
0.07 mm

Abb. 2.10 Eine in Längsrichtung gespaltene GaSeBr-Nadel



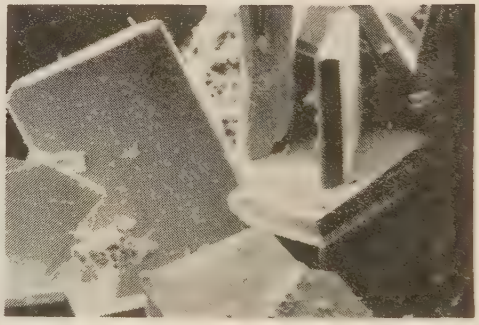
3.33 mm

Abb. 2.11 Der nadelige Habitus von GaSeI zeigt deutliche Parallelen zu GaSeCl und GaSeBr.



0.25 mm

Abb. 2.12 GaTeCl, ein Kristallmaterial mit orthorhombischer Tracht und plattigem Habitus



0.50 mm

Abb. 2.13 Kristalle von GaTeBr. Die Isotypie zu GaTeCl wird in der Kristallmorphologie deutlich.

0.50 mm

Abb. 2.14 Eine quer zur Längsersteckung gespaltene GaTeI-Nadel zeigt die Spaltbarkeit des Materials.

2.3 Kristallstruktur von GaTeCl

Die Kristallstrukturanalyse erfolgte an einem unter Argon in eine Glaskapillare eingeschmolzenen Kristall der Größe 0.3x0.2x0.05 mm. Mit einem Vierkreisdiffraktometer (SYNTEX, $P2_1$; ω-scan) wurden in der Halbkugel 0kl bis hkl mit $2\Theta_{max}$ $=65^{\circ}$ 2369 Reflexe vermessen. Eine empirische Absorptionskorrektur nach dem ϕ-scan Verfahren erfolgte anschließend mit 13 Reflexen. Die Datenreduktion ergab 705 unabhängige Reflexe, wovon 675(=95.7%) beobachtet waren ($I > 1.96\ \sigma_I$). Die Lösung der Kristallstruktur gelang mit direkten Methoden (Multan, SYNTEX, E-XTL; siehe Kap. 6.2). Über ihre Elektronendichten konnten die Atome unterschieden werden. Bei anisotroper Behandlung der Strukturparameter und dem Bewichtungsschema $1/w = \sigma^2_F + (0.02xF_o)^2$ konvergierte der R-Wert bei R=0.082, R_w=0.098, R^Q=0.083, R'_w=0.098. Die Strukturparameter sowie Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 2.3 und 2.4 erfaßt.

Tab. 2.3 Koordinaten und thermische Parameter ($10^4 pm^2$) von GaTeCl mit Standardabweichungen in Klammern. Alle Atome besetzen die spezielle Punktlage 4 g in der Raumgruppe Pnnm.

	Ga	Te	Cl
x	0.0208(2)	0.2450(1)	0.2636(5)
y	0,3135(1)	0.1563(1)	0.4280(3)
z	0.0	0.0	0.0
B_{11}	0.92(4)	0.96(4)	1.46(10)
B_{22}	1.05(5)	0.87(4)	1.43(11)
B_{33}	1.03(4)	0.90(4)	3.13(15)
B_{12}	-0.04(3)	-0.04(1)	-0.48(7)
B_{13}	0.0	0.0	0.0
B_{23}	0.0	0.0	0.0

Tab. 2.4 Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in der Struktur GaTeCl mit Standardabweichungen in Klammern. Der Symmetriecode gilt wie folgt:

a	-.5+x	.5-y	-.5+z	d	.5+x	.5-y	.5+z
b	-.5+x	.5-y	.5+z	e	1.0-x	1.0-y	+z
c	.5+x	.5-y	-.5+z	f	.5-x	-.5+y	-.5+z

innerhalb des Tetraeders

Ga - Te	262.5(1)		Ga - Te b	263.8(1)	
Ga - Te a	263.8(1)		Ga - Cl	218.2(4)	
Te-Ga-Te a	116.68(4)	a	Te-Ga-Te b	101.35(4)	
Te-Ga-Te b	116.68(4)	a	Te-Ga-Cl	105.83(8)	
Te-Ga-Cl	109.38(8)	b	Te-Ga-Cl	105.83(8)	

Te-Koordination

Ga-Te-Ga c	99.35(3)	c	Ga-Te-Ga d	101.35(3)	
Ga-Te-Ga d	99.35(3)				

kürzeste Abstände innerhalb der Schicht (unter 500 pm)

Ga ··· Ga a	401.3(1)		Te ··· Cl a	368.6(3)	
Te ··· Te a	448.0(1)				

kürzeste Abstände zwischen den Schichten (unter 500 pm)

Cl ··· Cl e	346.4(5)		Te ··· Cl f	388.3(4)	

Die vollständige Strukturanalyse zeigt die orthorhombische Schichtenstruktur von GaTeCl als neuen Strukturtyp. Baustein der Struktur ist ein $GaTe_{3/3}Cl$-Tetraeder. Hierin fungiert Gallium als Zentralatom und ist tetraedrisch von drei Telluratomen und einem terminal gebundenen Chloratom koordiniert. Gleichzeitig bindet jedes Telluratom zu zwei

weiteren Galliumatomen, womit es verzerrt trigonal pyramidal von drei Galliumatomen umgeben ist. Durch Eckenverbrückung über die Tellurpositionen ist jeder $GaTe_{3/3}Cl$-Tetraeder zu sechs benachbarten, symmetrieäquivalenten Tetraedern unter Bildung einer gewellten Schicht parallel (010) verknüpft (Abb. 2.15). Der dreidimensionale Aufbau der Struktur erfolgt über van der Waalssche Wechselwirkungen zwischen benachbarten Schichten (Abb. 2.16). Senkrecht zu den Schichten zeigt GaTeCl eine Cl-Te-Ga-Ga-Te-Cl Stapelung.

Eine andere Betrachtung beschreibt den Aufbau der gewellten Schichten durch kondensierte, alternierend besetzte Ga-Te Sechsringe in Sesselkonformation (siehe Abb. 2.15). Innerhalb dieser kondensierten Ringe ist jedes Galliumatom von drei Telluratomen umgeben und umgekehrt. Zwei der drei terminal an die drei Galliumatomen eines Sechsringes gebundenen Chloratome sind axial und das dritte äquatorial positioniert. Damit ist verbunden, daß die Halogenatome in [100] Richtung abwechselnd oberhalb und unterhalb der Schicht angeordnet sind.

Die Geometrie des $GaTe_{3/3}Cl$-Tetraeders ist verzerrt. Der mittlere Ga-Te Abstand von 263.4 pm ist geringfügig kleiner als der von Julien-Pouzol et al. (1979) beschriebene, vergleichbare Abstand von 265.6 pm im GaTe. Ebenso ist der Ga-Cl Abstand mit 218.2 pm kürzer als der entsprechende Abstand von 222 pm im GaOCl (Hardy & Hardy 1963). Im $GaCl_3$ (Wallwork & Warrall 1965) beträgt die Bindungslänge des terminal gebundenen Chloratoms 206 pm. Der Vergleich mit der von Pauling (1960) genannten Summe der kovalenten Tetraederradien von 258 pm für Ga-Te und 225 pm für Ga-Cl erlaubt es, den Bindungsverhältnissen im GaTeCl einen hohen kovalenten Charakter zuzuschreiben. Die Wechselwirkungen zwischen benachbarten Schichten sind gering. Die kürzesten Cl-Cl und Te-Cl Interschichtkontakte sind nur wenig kleiner als die Summe der van der Waalsschen Radien von 360 bzw. 400 pm (Pauling 1960).

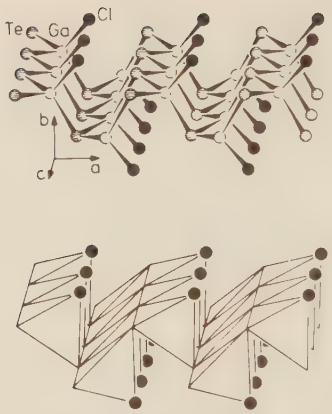


Abb. 2.15 Ausschnitt einer Schicht von GaTeCl in "ball and stick" und Polyederdarstellung

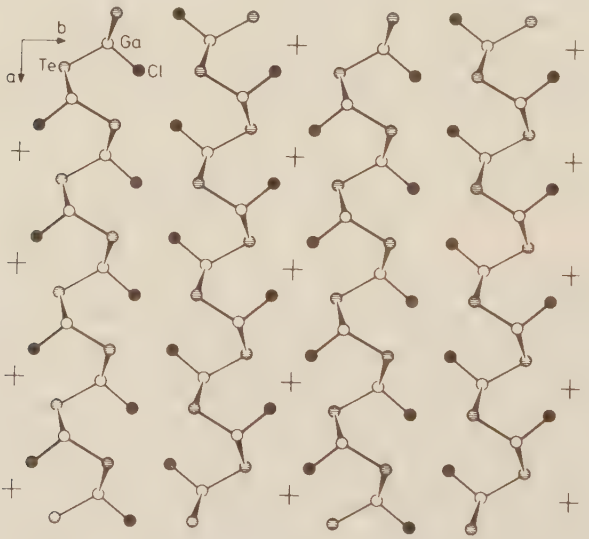


Abb. 2.16 a-Achsenprojektion von GaTeCl mit Blick zwischen die Schichten

Eine vergleichende Betrachtung der kondensierten Ga-Te Sechsringe in Sesselkonformation mit den Bauelementen anderer Verbindungen läßt Strukturverwandtschaften erkennen. Günstiger Ausgangspunkt dieser Betrachtung sind die Strukturen der Zinkblende und des Wurtzit. Diese dreidimensional verbrückten Strukturen zeigen parallel zu ihren verschiedenen kristallographischen Ebenen die unterschiedlichen Kondensationsmöglichkeiten von Sechsringen der Wannen- und Sesselkonformation zu einer Schicht (Abb. 2.17).

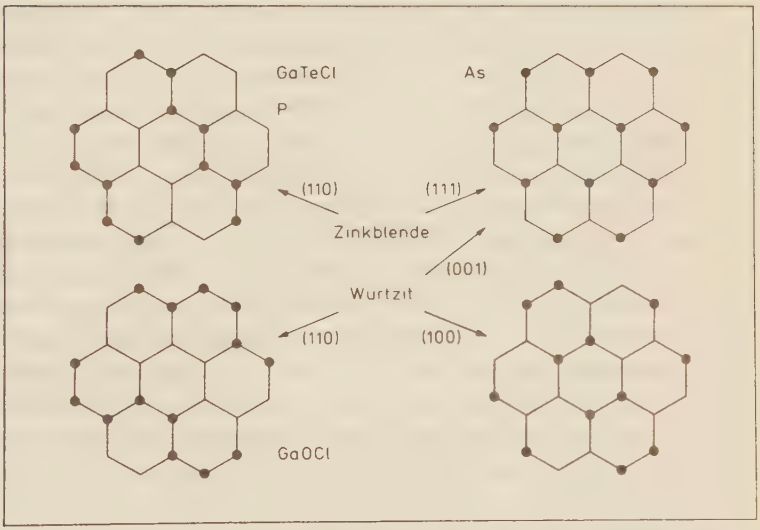


Abb. 2.17 Die Kondensationsmöglichkeiten von Sechsringen der Sessel- und Wannenkonformation zu einer Schicht, dargestellt als Strukturfragment der Zinkblende und des Wurtzit. Markierte • Positionen liegen außerhalb (z.B. oberhalb) der Papierebene. Die Wannenkondensation im Wurtzit parallel (100) ist bisher in keiner bekannten Schichtenstruktur realisiert.

Die Zinkblendestruktur weist parallel (110) eine Sessel-cis Verknüpfung auf, wie sie vom schwarzen Phosphor bekannt ist. Die gleiche Kondensation der Sechsringe ist im GaTeCl-Typ gegeben. Hiermit im Zusammenhang ist interessant, daß Gallium (Bradley 1935) eine zum schwarzen Phosphor verwandte Struktur besitzt. Die Sessel-trans Verknüpfung des rhomboedrischen Arsens liegt in der Zinkblende parallel (111) vor und im Wurtzit parallel (001). Zusätzlich zeigt die Struktur des Wurtzit zwei weitere Kondensationsmöglichkeiten von Sechsringen in Wannenkonformation. Die Verbrükkung parallel (110) findet sich in der Ga-O Verknüpfung des GaOCl (Hardy & Hardy 1963) wieder. Die Kondensationsmöglichkeit parallel (100) ist bisher in keiner bekannten Schichtenstruktur realisiert. Von Schnering (1977) bezeichnet sie als Struktur einer hypothetischen Phosphormodifikation.

Die geschilderte Betrachtung läßt die Strukturverwandtschaft von GaTeCl und GaOCl auf der Grundlage der bekannten Strukturbeziehung Zinkblende/Wurtzit verstehen und zeigt gleichzeitig die Ähnlichkeit zu weiteren, grundlegenden Strukturtypen. Eine Schichtenstruktur eines Chalkogenidhalogenides vom Typ ABC ist auf der Basis der Sessel-trans Verknüpfung schwer vorstellbar, da alle Halogenatome auf einer Seite der Schicht liegen würden. Jedoch spricht offensichtlich nichts gegen die Möglichkeit einer Chalkogenidhalogenidstruktur mit einer im Wurtzit parallel (100) vorliegenden Sechsringkondensation.

2.4 Zusammenfassende Betrachtung

Die Galliumchalkogenidhalogenide GaYX (Y=Se,Te;X=Cl,Br,I) sind die einzigen stabilen Phasen der System GaX_3-Ga_2Y_3 und besitzen inkongruentes Schmelzverhalten. Eine direkte Verwandtschaft der Phasenbeziehungen ist erkennbar. Die deutliche Ähnlichkeit der Systeme $GaCl_3$ und $GaBr_3$ mit Ga_2Te_3 bezüglich der Phasenbreite der Chalkogenkomponente und des Schmelzpunktes der ternären Verbindung ist mit der Isotypie zwischen GaTeCl und GaTeBr erklärbar. Die Kristallzucht der Phasen GaYX gelingt durch Anlassen der genannten Randkomponenten. Die so gezüchteten Kristalle erreichen Größen bis zu 8 mm.

Bisher sind aufgrund kristallspezifischer Eigenschaften von GaSeX (X=Cl,Br,I) und GaTeI nur die Strukturen von GaTeCl und GaTeBr geklärt. Das orthorhombische Schichtengitter dieser beiden Phasen zeigt eine mit der Struktur des schwarzen Phosphors vergleichbare Ga-Te Verknüpfung. Auf der Grundlage der Strukturbeziehung Zinkblende/Wurtzit ist die Verwandtschaft zum GaOCl-Typ gegeben. Ein Vergleich der Röntgenpulverdiagramme der restlichen Galliumchalkogenidhalogenide läßt eine Isotypiebeziehung untereinander vermuten. Dies Annahme wird durch eine ähnliche Morphologie der Kristalle gestützt. Unter Berücksichtigung des Korrespondenzprinzips sind für diese Verbindungen Kettenstrukturen zu erwarten.

Als Ursache für die Phasenbreite der Chalkogenidrandphasen kann ihre defekttetraedrische Struktur und eine mögliche Strukturverwandtschaft zu den ternären Komponenten angenommen werden, wie sie z.B. zwischen GaTeX (X=Cl,Br) und Ga_2Te_3 zu sehen ist. Beide Strukturen besitzen als zentrales Bauelement tetraedrisch koordiniertes Gallium, und die GaTe-Partialstruktur von GaTeX läßt sich als "Ausschnitt" des Zinkblendedefektgitters von Ga_2Te_3 verstehen.

3. INDIUMCHALKOGENIDHALOGENIDE InYX

Von der Substanzklasse der Indiumchalkogenidhalogenide sind die drei Verbindungstypen InYX, InY_2X_{11} und InY_3X_{15} bekannt. Grundlegende Arbeiten zur Kenntnis der Indiumchalkogenidhalogenide InYX (Y=S,Se,Te;X=Cl,Br,I) sind die von Hahn & Nickels (1960) und (1962). Sie beschreiben erstmals die Synthese und einige festkörperchemische Eigenschaften dieser Substanzen. Danach erfolgt die Darstellung der Phasen InYX (Y=S,Se,Te;X=Cl,Br) aus der Umsetzung äquimolarer Mengen InX_3 und In_2Y_3 im geschlossenen System. Stöchiometrische Ansätze von In_2S_3/In_2Se_3, Indium und Iod bzw. Indium, Tellur und Iod ermöglichen die Bildung entsprechender Indiumchalkogenidiodide. Die Darstellungstemperaturen und -zeiten betragen je nach Verbindung 170°C bis 440°C und ein bis fünf Wochen. Größerkristallines Material der Selenid- und Telluridhalogenide kann durch Sublimation bei 420°C (InSeCl) und 370°C (InTeI) oder durch Anlassen der Substanzen zwischen 360°C (InSeI) und 390°C (InTeCl) erhalten werden.

Die thermische Stabilität der Phasen, ermittelt unter nichtkondensierten Bedingungen, liegt zwischen 155°C (InSI) und 380°C (InSeBr). Schmelzbereiche werden von den Selen- und Tellurphasen berichtet. Sie liegen zwischen 420°C (InSeI) und 690°C (InSeBr). Die Beständigkeit gegenüber Wasser, Laugen und Säuren nimmt von den Sulfiden zu den Telluriden zu und von den Chloriden zu den Iodiden ab. Abgesehen von den Sulfidphasen sind die Verbindungen an Luft für längere Zeit beständig. Röntgenographische Untersuchungen am Pulver und am Einkristall lassen erste Strukturprinzipien erkennen. Hienach gliedern sich die Indiumchalkogenidhalogenide in vier unterschiedliche Strukturen. InSCl, InSBr, InSeCl und InSeBr besitzen trigonale Symmetrie und sind isotyp zu $CdCl_2$. Indium besetzt in diesen Strukturen die Cd-Lagen und ist oktaedrisch von den auf die Cl-Lagen statistisch

verteilten Chalkogen- und Halogenatomen umgeben. InSeI kristallisiert in tetragonaler Symmetrie und ist wahrscheinlich isotyp zu InSI. Die Indiumtelluridhalogenide weisen monokline Symmetrie auf, wobei aber nur zwischen dem Bromid und dem Iodid Isotypie vorliegt. Eine Verwandschaft zu bekannten Strukturtypen ist sowohl bei InSeI als auch bei den Telluridhalogeniden nicht gegeben. 1973 gelang Roos et al. die vollständige Strukturanalyse von InTeCl. Sie zeigt InTeCl als neuen Strukturtyp. Baustein dieser monoklinen Schichtenstruktur sind zwei strukturell unterschiedliche $InTe_{3/3}Cl$-Tetraeder (Abb. 3.1).

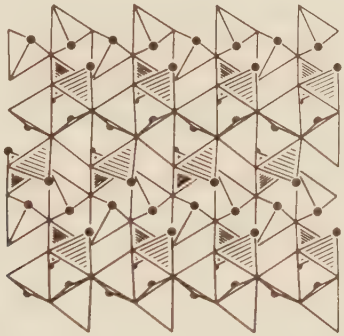


Abb. 3.1 Darstellung der Struktur von InTeCl in a* Projektion nach Roos et al. (1973). Die schraffierten Tetraeder weisen Kantenverknüpfung auf. Die Chlorpositionen der $InTe_{3/3}Cl$-Tetraeder sind markiert (●).

Beiden $InTe_{3/3}Cl$-Tetraedern ist gemeinsam, daß die Cl-Atome terminal positioniert sind und die Te-Atome jeweils drei Tetraedern angehören. Die eine Tetraedersorte (schraffiert in Abb. 3.1) ist mit einem symmetrieäquivalenten Tetraeder über eine gemeinsame Te-Te Kante zu einem $In_2Te_4Cl_2$-Bauelement verknüpft. Die zweite $InTe_{3/3}Cl$-Tetraedersorte bil-

det über gemeinsame Te-Ecken Ketten, die parallel zur kristallographischen c-Achse verlaufen. Diese Ketten sind über $In_2Te_4Cl_2$-Bauelemente in Richtung der b-Achse zu einer Schicht verbrückt. Der dreidimensionale Aufbau der Struktur erfolgt über van der Waalssche Wechselwirkung.

Eine Reihe thermoanalytischer Arbeiten liefern einen weiteren Beitrag zur Chemie der InYX Phasen. Dampfdruckmessungen an den Systemen InI_3-In_2S_3 und InSe-I_2 von Zaidova et al. (1974) und (1973) zeigen die Zersetzung der ternären Phasen in InI_3 (Gas) und In_2S_3/In_2Se_3 (fest) oberhalb 300°C. Chernykh et al. (1976) beschreiben InTeCl als kongruent schmelzende Phase (453°C) des Schnittes $InCl_3$-In_2Te_3 (Abb. 3.2).

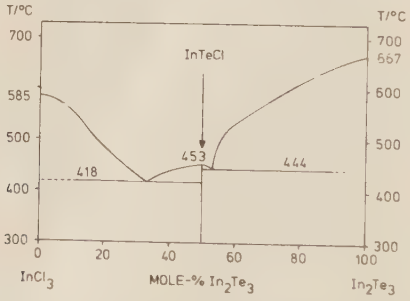


Abb. 3.2 Das Phasendiagramm $InCl_3$-In_2Te_3 nach Chernykh et al. (1976)

Nach Safonov et al. (1977) ist InTeCl die einzige stabile Phase des Systems In-Te-Cl. In einer analogen Untersuchung von Chernykh & Safonov (1978) erweist sich InTeI als kongruent schmelzende Phase (475°C) des Schnittes InI_3-In_2Te_3 (Abb. 3.3).

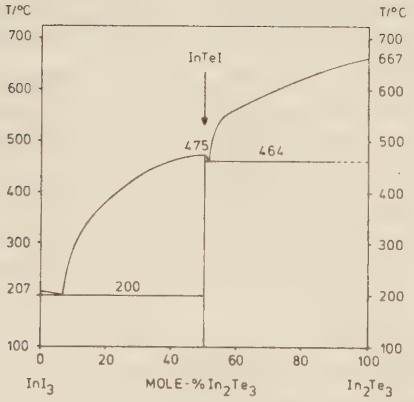


Abb. 3.3 Das Phasendiagramm InI_3-In_2Te_3 nach Chernykh & Safonov (1978)

Im ternären System In-Te-I existieren nach Safonov et al. (1978) neben InTeI noch die auf dem Schnitt InI_3-TeI_4 liegenden, inkongruent schmelzenden Phasen $InTe_2I_{11}$ und $InTe_3I_{15}$. Die Autoren bestätigen damit die Untersuchungen von Fedorov et al. (1971). Leitfähigkeitsmessungen an InTeI werden von Safonov & Chernykh (1980) berichtet. Neben den Phasen $InTe_2I_{11}$ und $InTe_3I_{15}$ sind keine weiteren, von der Zusammensetzung InXY abweichenden Phasen bekannt. Fedorov & Il'ina (1969) und Dudareva et al. (1975) beschreiben die Systeme $InCl_3$-$TeCl_4$ bzw. $InBr_3$-$TeBr_4$ als einfach eutektisch.

Wie die Betrachtung der Literatur zeigt, sind die Indiumchalkogenidhalogenide InYX unter festkörperchemischen Gesichtspunkten bisher unzureichend untersucht worden. Verdeutlicht wird dies durch die Tatsache, daß nur zwei Phasendiagramme, die eine intermediäre Verbindung InYX enthalten, bekannt sind, und erst in einem Fall eine vollständige Strukturuntersuchung vorliegt. Daher bot es sich an, zur Klärung

weiterer Phasenbeziehungen, Kristallzuchtbedingungen und Strukturen der ternären Phasen einen Beitrag zu liefern. Analoge Überlegungen wie bei den Galliumchalkogenidhalogeniden führten dazu, die noch nicht bekannten Schnitte InX_3-In_2Y_3 zu untersuchen. Wegen begrenzter apparativer Möglichkeiten wurde die Untersuchung des Sulfidsysteme aufgrund des sehr hohen Schmelzpunktes von In_2S_3 (1090°C) vorerst ausgeklammert. Im Verlauf der Arbeit tauchten berechtigte Zweifel an der Richtigkeit der Beschreibung der Systeme $InCl_3$-In_2Te_3 und InI_3-In_2Te_3 in der Literatur auf. Dies führte dazu, daß diese beiden Systeme zusätzlich neu bestimmt wurden. Ausgehend von der Kenntnis der Phasenbeziehungen sollten Kristallzuchtexperimente das für die strukturelle Charakterisierung benötigte Kristallmaterial liefern. Dabei wurde ins Auge gefasst, die strukturbekannten Phasen InSeCl und InSeBr einer vollständigen Röntgenstrukturanalyse zu unterziehen, wodurch die Möglichkeit eines detaillierten Vergleichs mit verwandten Strukturen und damit genaue Aussagen über strukturelle Einzelheiten (Bindungsverhältnisse etc.) geschaffen wird.

Sawitzki (1979) teilte im Verlauf der Arbeit mit, daß bisher nicht publizierte Strukturanalysen von InSeI und InTeI vorliegen. Dies führte zur Zusammenarbeit mit Sawitzki et al. (siehe dazu: Kniep & Wilms 1980; Sawitzki et al. 1980). Die Strukturen InSeI und InTeI werden in Kap. 3.2, 3.4 und 3.4.3 kurz angesprochen und im weiteren vergleichend diskutiert.

3.1 Phasenbeziehungen in den Systemen InX_3 - In_3Y_3 (X=Cl,Br,I;Y=Se,Te)

Einleitend sei die Herkunft und Reinheitskontrolle der verwendeten Ausgangsprodukte beschrieben. Die Einphasigkeit und Reinheit der Verbindungen wurde mit DTA und Röntgenpulveruntersuchungen überprüft. Zusätzlich werden in knapper Form strukturelle Informationen zu den Verbindungen gegeben, die im Laufe der Arbeit zu vergleichenden Betrachtungen herangezogen werden.

$InCl_3$: Ventron, ultrapur; Schmp.: 583°C, Fedorov & Fadeev (1964): 582°C. Das Röntgenpulverdiagramm zeigt Übereinstimmung mit dem theoretisch berechneten. Die zugrunde gelegten Strukturdaten stammen von Templeton & Carter (1954). Hiernach kristallisiert $InCl_3$ im YCl_3-Typ. In dieser monoklinen Schichtenstruktur bilden die Halogenatome eine annähernd kubisch dichteste Packung. Die Oktaederlücken jeder zweiten Schicht sind zu 2/3 durch Kationen besetzt.

$InBr_3$: Unter Verwendung von Argon als Trägergas erfolgt die Darstellung von $InBr_3$ durch Überleiten von Br_2 (Merck, 99.5%) über In (Ventron, 99.99%) bei 200°C (Müller v. Blumencron 1980). Nach wiederholter Sublimation (300°C→RT) erhält man ein farbloses Kristallmaterial. Der Schmelzpunkt von 420°C stimmt mit dem Wert 419.7°C aus dem System In-$InBr_3$ von Morawietz et al. (1962) überein.
Anmerkung: Der in mehreren Publikationen (Klemm 1926, Dudareva et al. 1975, Handbook of Chemistry and Physics 1980) angegebene Schmelzpunkt von 436°C ist falsch. Sorgfältigste Sublimationsversuche erbrachten keine Schmelzpunkterhöhung des

Kristallmaterials. Kniep & Wilms (1980) wiesen die Isotypie von $InBr_3$ zu YCl_3 nach (siehe Kap. 6.1).

InI_3: Darstellung durch lineares Aufheizen (ca. 1^{o}/min) eines stöchiometrischen Gemisches aus Indium (Ventron, 99.99%) und Iod (Merck, 99.5%) in einer evakuierten Ampulle auf 250^{o}C und ca. 24-stündigem Verbleib bei dieser Temperatur. Nach anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur oder Abschrecken in flüssigem Stickstoff erfolgt die Reinigung per Sublimation von 200^{o}C auf Raumtemperatur. Das erhaltene Produkt ist gelb. Schmp.: 211^{o}C, Klemm (1926): 210 ± 2^{o}C, Chernykh et al. (1978): 207^{o}C. Das Pulverdiagramm stimmt mit dem theoretisch berechneten überein. Zur Rechnung wurden die Daten von Forrester et al. (1964) herangezogen. Hiernach besitzt InI_3 eine monokline Inselstruktur, deren Bauelement ein In_2I_6-Doppeltetraeder ist.

In_2Se_3: Abreaktion und Abschmelzen eines stöchiometrischer Gemisches aus Indium (Ventron, 99.99%) und Sele (Ventron, 99.99%) auf 1000^{o}C in evakuierten Am pullen führen zur Herstellung von In_2Se_3. Nac 12 Std. bei 1000^{o}C läßt man die Temperatur mi ca. 100^{o}/Std. auf Raumtemperatur sinken. In_2Se ist eine spröde, metallisch glänzende Substanz. α-β Umwandlung: 203^{o}C; γ - δ Umwandlung: 743^{o}C, Schmp.: 890^{o}C; Slavnova (1963): α-β Umwandlung: 190-200^{o}C, γ - δ Umwandlung: 745^{o}C, Schmp.: 890^{o}C; Landuyt et al. (1974): α -β Umwandlung: 200^{o}C In Übereinstimmung mit Slavnova (1963) wird di β- γ Umwandlung an In_2Se_3 (stöchiometrisch) nich in DTA gemessen. Das Röntgenpulverdiagramm ist i Einklang mit den Ergebnissen von Slavnova (1963) Likforman & Carre (1978) beschreiben die Struktu

von α-In_2Se_3 als eine verzerrte Wurtzitstruktur. Osamura et al. (1966) berichten ebenfalls, daß Indium in α-In_2Se_3 tetraedrisch von Selen umgeben ist, während Selen in β-In_2Se_3 Indium oktaedrisch umgibt. Die Strukturen der γ- und δ- Phase sind nicht bekannt.

In_2Te_3: Stöchiometrische Mengen Indium (Ventron, 99.99 %) und Tellur (Ventron, 99.999%) werden in einer geschlossenen, evakuierten Ampulle auf 700°C erhitzt. Nach 12 Std. bei 700°C läßt man das Material mit ca. 100°/Std. auf Raumtemperatur abkühlen. Das kristalline Produkt ist grau und metallisch glänzend. α-β Umwandlung: 630°C, Schmp.: 667°C; Atroshchenko et al. (1965): 630°C, 667°C; Woolly & Pamplin (1959): 630°$\pm$10°C, 667°C. Ein ausgezeichnetes Kriterium für die Reinheit der Verbindung ist die α-β Phasenumwandlung. Sie wird im Bereich der In_2Te_3-Phasenbreite (60-59.75 Mol% Tellur) von 630°C auf 605°C erniedrigt. (Atroshchenko et al. 1965). Karakartas & Economou (1975 cit. Lit.) beschreiben die Struktur von α-In_2Te_3 als eine Defekt-Zinkblendestruktur. Die Indiumatome besetzen in geordneter Weise 2/3 der Zinkpositionen. Die Umwandlung in die Hochtemperaturphase verursacht eine statistische Verteilung der Indiumatome.

Die experimentellen Grundlagen für die Phasendiagrammuntersuchungen sind in Kap. 2.1 beschrieben. Temperaturabhängige Röntgenpulveraufnahmen wurden mit der Simon-Guinier Technik erhalten (Simon 1971). Die Temperzeiten aller Proben betrugen zwischen zwei und sechs Wochen. Die Anlaßtemperaturen lagen bei allen halogenreichen Proben ca. 20°C unterhalb der jeweiligen eutektischen Temperatur. Zur Gewährleistung

der kondensierten Bedingungen wurden die chalkogenreichen Proben der Telluridsysteme ca. 100°C unterhalb der peritektischen Temperatur getempert. Das Anlassen der Proben oberhalb 400°C führte innerhalb einiger Tage zu geringfügigen Zersetzungsprodukten der ternären Phasen. Sie waren als kleine Flüssigkeitstropfen über dem Festkörper im Probengefäß zu beobachten. Dieser Sachverhalt war bei den chalkogenreichen Proben der Selenidsysteme nicht gegeben. Sie wurden 20°C unterhalb der α -ß Phasenumwandlung von In_2Se_3 (203°C) getempert. Die Ergebnisse der differenzthermoanalytischen Untersuchungen an den Systemen InX_3-In_2Y_3 (X=Cl, Br,I;Y=Se,Te) sind in den Abb. 3.4-3.9 dargestellt.

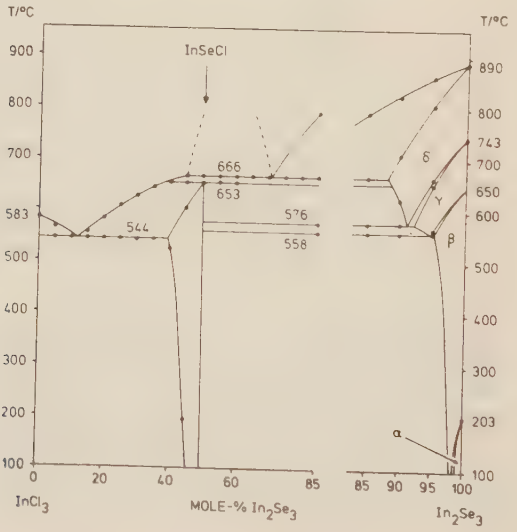


Abb. 3.4
Das Phasendiagramm $InCl_3$-In_2Se_3

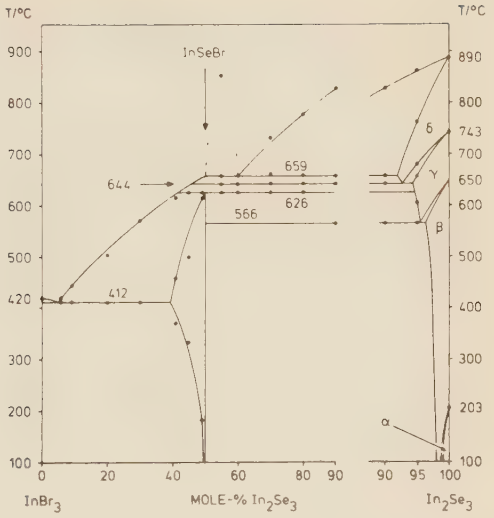


Abb. 3.5
Das Phasendiagramm
$InBr_3$-In_2Se_3

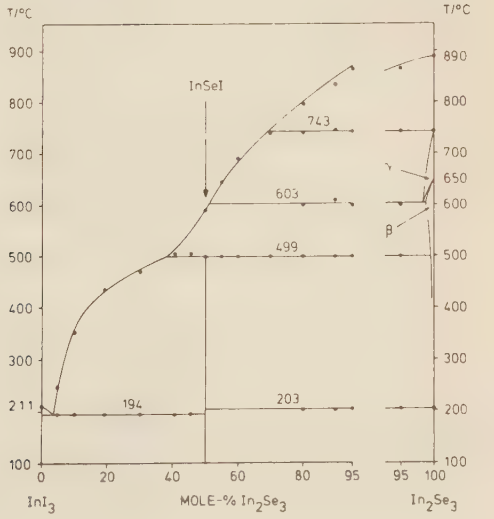


Abb. 3.6
Das Phasendiagramm
InI_3-In_2Se_3

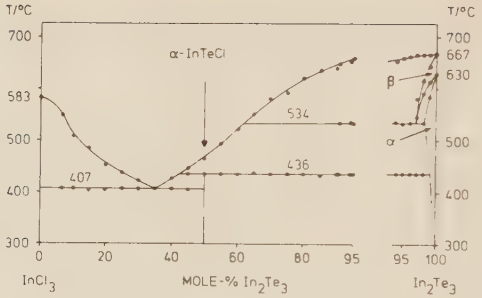


Abb. 3.7
Das Phasendiagramm
$InCl_3$-In_2Te_3

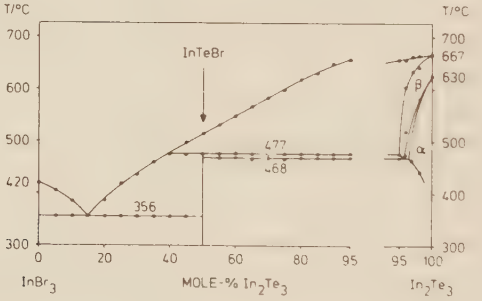


Abb. 3.8
Das Phasendiagramm
$InBr_3$-In_2Te_3

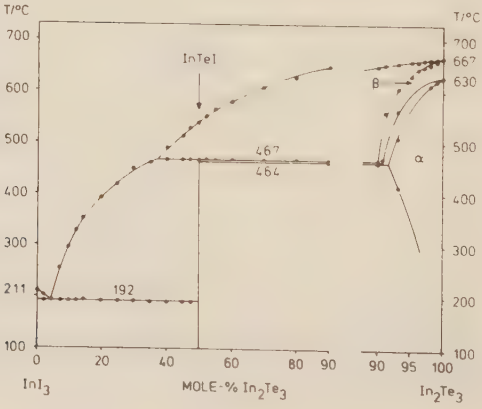


Abb. 3.9
Das Phasendiagramm
InI_3-In_2Te_3

Die röntgenographischen Befunde zeigen die Systeme als quasibinäre Schnitte der jeweiligen ternären Phasendiagramme. Allen Systemen ist eine intermediäre, thermodynamisch stabile Phase InYX mit inkongruentem Schmelzverhalten gemeinsam. InSeCl und InSeBr weisen eine signifikante Phasenbreite zur halogenreichen Seite der Systeme auf. Die Phasenbreite der beiden Verbindungen läßt sich mit der Formel $In_{1-x}Se_{1-4x}Cl/Br_{1+5x}$ ($0 \leq x \leq 0.045$) beschreiben. InTeCl ist dimorph, wobei α-InTeCl die thermodynamisch stabile und ß-InTeCl eine bezüglich des Phasendiagramms $InCl_3$-In_2Te_3 metastabile Phase ist. ß-InTeCl ist als Primärkristallisat aus einer Schmelze erhältlich (siehe Kap. 3.2). In Aufheizphase wandelt sich zwischen 300°C und 400°C ß-InTeCl monotrop in α-InTeCl um. Eine temperaturabhängige Röntgenpulveraufnahme (Abb. 3.10) zeigt die monotrope Phasenumwandlung von ß-InTeCl in α-InTeCl.

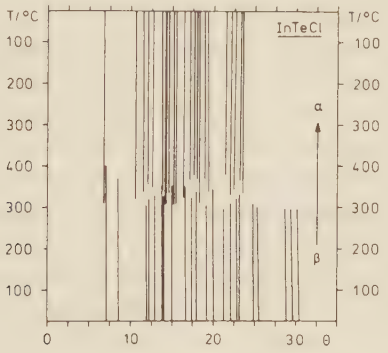


Abb. 3.10 Simon-Guinier Aufnahme von ß-InTeCl
Aufheizrate: 5°/Std., T_{max}=400°C

Die Metastabilität von ß-InTeCl kommt dadurch zum Ausdruck, daß die Umwandlung in die stabile Phase in einem Temperaturintervall erfolgt. Bei der Phasenumwandlung einer thermo-

dynamisch stabilen Phase in eine andere ist die Umwandlung bei einer Temperatur und zusätzlich Reversibilität des Prozesses zu erwarten.

In den Selenidsystemen ist mit fallendem Molekulargewicht eine Schmelzpunkterhöhung der ternären Phasen zu beobachten, wohingegen bei den Telluridphasen InTeBr den höchsten Schmelzpunkt aufweist. Mit 39 Mol% In_2Se_3 sind die peritektischen Punkte in den Selenidsystemen nahezu gleich. In den Telluridsystemen verschieben sie sich vom Chlorid- zum Iodidsystem in den halogenreichen Bereich. Den Selenid- und Telluridsystemen ist gemeinsam, daß sich die eutektischen Zusammensetzungen und Temperaturen mit fallendem Molekulargewicht der Halogenkomponente zur chalkogenreichen Seite des Systems und zu höheren Temperaturen verlagern.

In umgekehrter Richtung nimmt in den Selenidsystemen die Tendenz zur Entmischung der flüssigen Phase ab. Sie deutet sich im System InI_3-In_2Se_3 nur noch durch die geringfügig konvex gekrümmte Liquiduskurve im Bereich von 50 Mol% In_2Se_3 an. Ein vergleichbarer Liquidusverlauf ist bei ca. 15 Mol% In_2Te_3 im System mit $InCl_3$ zu finden. Dies kann ebenfalls als eine Entmischungstendenz der flüssigen Phase angenommen werden. Hiermit im Einklang steht die Beobachtung, daß Proben im Bereich dieser Zusammensetzung nach dem Aufschmelzen über 500°C und anschließendem Abschrecken deutliche Inhomogenitäten aufweisen. In allen Fällen besitzen die Randkomponenten In_2Se_3 und In_2Te_3 eine Phasenbreite in Richtung auf die ternäre Verbindung, was mit einer zum Teil erheblichen Erniedrigung ihrer Phasenumwandlungstemperaturen verbunden ist. Die Ausdehnung der Phasenbreite von In_2Se_3 nimmt vom Iodid- zum Chloridsystem zu, wohingegen beim In_2Te_3 der umgekehrte Verlauf festzustellen ist. Hierzu parallel verlaufen die Temperaturerniedrigungen der Chalkogenidphasenumwandlung im Rahmen ihrer Phasenbreiten, d.h., im InSeCl-

und InTeI-System werden diese Phasenumwandlungstemperaturen am stärksten erniedrigt. Die α-ß Phasenumwandlung von In_2Se_3 wird in den Phasenbeziehungen mit $InCl_3$ und $InBr_3$ bis unter Raumtemperatur gesenkt. Versuche, chalkogenreiche Proben beider Systeme zwei Wochen lang bei 80°C und fünf Tage lang bei -196°C anzulassen, erbrachten den gleichen Befund. Die röntgenographischen Untersuchungen dieser Proben zeigen InSeCl bzw. InSeBr im Gleichgewicht mit ß-In_2Se_3. Das beobachtete ß-In_2Se_3 Pulverdiagramm stimmt gut mit den von Slavnova (1963) berichteten Werten überein.

Eine weitere, detaillierte Besprechung der Phasendiagramme InX_3-In_2Y_3 (X=Cl,Br,I;Y=Se,Te) erfordert insbesondere die Kenntnis der Strukturen der intermediären Phasen InYX. Hierfür sei an dieser Stelle auf Kap. 3.5 verwiesen.

Wie einleitend berichtet, waren die Systeme $InCl_3$-In_2Te_3 und InI_3-In_2Te_3 schon Gegenstand thermoanalytischer Untersuchungen. Die intermediären Verbindungen InTeCl und InTeI werden dort mit inkongruentem Schmelzverhalten beschrieben. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen sowohl im Liquidusverlauf als auch in der Ausdehnung der (peritektischen) Invarianzen unterhalb 50 Mol% In_2Y_3 die ternären Verbindungen dieser Systeme als inkongruent schmelzende Phasen. Zudem wird die Mischkristallbildung und die Phasenumwandlung von In_2Te_3 sowie die Dimorphie von InTeCl in den genannten Arbeiten nicht beobachtet (vgl. hierzu Abb. 3.2 und 3.3 mit 3.7 und 3.9).

3.2 Die Phasen InYX (Y=Se,Te;X=Cl,Br,I) Kristallzucht und Charakterisierung

Die Kenntnis der in Kap. 3.1 beschriebenen Phasenbeziehungen in den Systemen InX_3-In_2Y_3 (X=Cl,Br,I;Y=Se,Te) schafft die Voraussetzung zur gezielten Einkristallzucht der intermediären Verbindungen InYX. Sie erfolgte aus Schmelzen von InX_3 und In_2Y_3 nach dem Bridgman-Verfahren. Die optimalen Schmelzzusammensetzungen und maximale Ofentemperaturen(T_{max}) sind in Tab. 3.1 angegeben. Der Aufbau der Bridgman-Kristallzucht ist von Beister (1981) beschrieben. Die Bestimmung der Ofenprofile in Abhängigkeit von deren Maximaltemperatur erlaubte eine genaue Aussage über die Temperaturbehandlung der Proben. Die verwendete Absenkgeschwindigkeit betrug in der Regel ca. 41 mm/Tag. Grundlegende experimentelle Bedingungen bezüglich der Kristallzucht und der anschließenden Charakterisierung der Verbindungen (Rasterelektronenmikroskopie, Elektronenstrahlmikroanalyse, röntgenographische Untersuchungen am Pulver und am Einkristall) sind im Kap. 2.2 beschrieben. Für die optischen Untersuchungen wurde das Kristallmaterial in spezielle Probenkammern unter Argon eingeschlossen. Diese bestanden aus drei zusammengeklebten Objektträgern (z.T. aus Quarzglas), wobei der mittlere eine Bohrung besaß. Die Bestimmung des optischen Absorptionsverhaltens erfolgte mit einem Spektrometer bis 5 eV in Transmission. Das verwendete Licht war unpolarisiert, und die Einfallsrichtung wurde senkrecht zu Spalt- und Wachstumsflächen gewählt.

Tab. 3.1 Experimentelle Bedingungen zur Kristallzucht der Phasen InYX (Y=Se,Te; X=Cl,Br,I) nach dem Bridgman Verfahren und makroskopische Eigenschaften der Verbindungen. (Schmelzzusammensetzung in Mol% In_2Y_3 und maximale Ofentemperatur T_{max})

Verbindung	Mol% In_2Y_3	T_{max}	Farbe des Materials	Habitus/Spaltbarkeit
InSeCl(1)	50%	700 °C	dunkelrot	plattiges Schichtenmaterial/bevorzugt parallel zu den Schichten; von (4) nach (1) jeweils spröder
InSeCl(2)	40%	700 °C	orange	
InSeCl(3)	30%	640 °C	gelb	
InSeCl(4)	20%	620 °C	hellgelb	
InSeBr(1)	50%	700 °C	dunkelrot	
InSeBr(2)	40%	650 °C	rot	
InSeBr(3)	20%	550 °C	gelb	
InSeBr(4)	10%	510 °C	hellgelb	
InSeI	35%	550 °C	hellgelb	Nadeln/in 2 Richtungen
ß-InTeCl	40%	480 °C	hellgelb	duktiles Schichtenmaterial/gut parallel zu den Schichten
InTeBr	35%	520 °C	gelb	
InTeI	30%	510 °C	dunkelorange	

Die Kristallzuchtergebnisse der Verbindungen InYX (Y=Se,Te; X=Cl,Br,I) nach dem Bridgman-Verfahren haben folgende Gemeinsamkeit: Die ternären Phasen InYX bilden das Primärkristallisat in den Bridgman-Ampullen und sind von eutektischem Gemisch überschichtet. Besonders vorteilhaft zur Unterscheidung ist der Sachverhalt, daß in allen Fällen das eutektische Gemisch eine andere Farbe aufweist als die ternäre Verbindung. Die Größe der gezüchteten Einkristalle variiert zwischen mehreren Millimetern und knapp einem Zentimeter. Nachfolgend seien die charakteristischen Eigenschaften der Indiumchalkogenidhalogenide im einzelnen dargelegt.

InSeCl und InSeBr

Das Kristallmaterial beider Verbindungen weist Schichtencharakter auf (Abb. 3.13) und ist längs dieser Schichten gut spaltbar. Die Röntgenpulveraufnahmen zeigen Übereinstimmung mit den in den Phasendiagrammen beschriebenen Verbindungen. Die von Hahn & Nickels (1962) berichteten Pulverdiagramme für InSeCl und InSeBr werden bestätigt. InSeCl und InSeBr zeigen in der Farbe des Primärkristallisats eine Abhängigkeit von der verwendeten Schmelzzusammensetzung. Ergebnisse von Kristallzuchtexperimenten mit Schmelzen der Ausgangszusammensetzungen 40-50 Mol% In_2Se_3 reihen sich in diese Beobachtung ein. Die Kristallzucht aus halogenreichen Schmelzen nahe dem eutektischen Punkt liefern für beide Substanzen ein gelbes Primärkristallisat. Mit zunehmendem Chalkogengehalt der Schmelzen erfolgt eine Rotverschiebung in der Farbe des Kristallmaterials (siehe Tab. 3.1). Die aus den Röntgenpulverdiagrammen ermittelten d-Werte von InSeCl- und InSeBr-Proben unterschiedlicher Farbe weisen keine signifikanten Unterschiede auf. Ursache für die Farbunterschiede der Primärkristallisate sind die Phasenbreiten von InSeCl und InSeBr ($In_{1-x}Se_{1-4x}Cl/Br_{1+5x}$, $0 \leq x \leq 0.045$). Sie bedingen, daß sich aus verschieden zusammengesetzten Schmelzen Primärkristallisate unterschiedlichen Chalkogenidgehalts

bilden. Die Möglichkeit der Kristallzucht von InSeCl und InSeBr aus Schmelzen mit 50 Mol% In_2Se_3-Gehalt ist auf Ungleichgewichtsbedingungen der Proben in Abkühlphase zurückzuführen. In diesem Zusammenhang ist interessant, daß das ternäre Kristallmaterial entlang der Ampullenlängsachse (=Absenkrichtung) kein zonares Wachstum aufweist. Unter Gleichgewichtsbedingungen wäre z.B. aus einer $InBr_3/In_2Se_3$-Schmelze der Zusammensetzung 37 Mol% In_2Se_3 ein roter InSeBr-Mischkristall als Primärkristallisat zu erwarten, auf den im weiteren Verlauf der Kristallzucht längs der Ampullenachse ein Mischkristall mit zunehmendem Halogengehalt (→ Gelbverschiebung) aufwächst. Zonares Wachstum ist insbesondere nur in radialer Richtung (Gelbverschiebung zu den Rändern hin) zu beobachten. Dieser Befund erschwert die analytische Untersuchung der Substanzen erheblich, da bei der Entnahme von für naßanalytische Bestimmungen notwendigen Probenmengen von ca. 50 mg kein bezüglich der Zusammensetzung homogenes Kristallmaterial erhalten werden kann. Naßchemische Untersuchungen (titrimetrische Halogenbestimmung) äquivalenter Proben zeigen untereinander Abweichungen bis zu 10 Mol% der Halogenkomponente. In halbquantitativer Form kann aber aus diesen Ergebnissen und energiedispersiver Analyse am Rasterelektronenmikroskop der Zusammenhang zwischen Farbe und Zusammensetzung der Mischkristalle entnommen werden. Wie aus optischen Messungen hervorgeht (Beister 1981)(Tab. 3.2), verschieben sich die Lagen der Absorptionskanten beim InSeCl und InSeBr von 2.33 und 2.10 eV (etwa stöchiometrisch) bis 2.72 und 2.71 eV für halogenreichste Mischkristalle (etwa 39 Mol% In_2Se_3). Dieser Verlauf entspricht den beobachteten Farben der Substanzen. Die Temperaturerniedrigung von InSeBr(1) (siehe Tab. 3.1) (etwa stöchiometrisch) auf -196°C hat eine Verschiebung der Bandkante um 0.15 bis 0.20 eV zu höheren Energien zur Folge. Unter einem hydrostatischen Druck von 40 kbar verlagert sich die Bandkante desselben Materials um 0.15 eV zu niedrigeren Energien (Beister 1981).

Diese optischen Eigenschaften sind typisch für Interbandübergänge bei Halbleitern (Phillips 1973).

Die Ergebnisse der röntgenographischen Einkristalluntersuchungen an beiden Verbindungen sind in Tab. 3.3 aufgeführt. Hahn & Nickels (1962) beschrieben eine vergleichbare Gittermetrik. InSeCl- und InSeBr-Mischkristalle unterschiedlicher Zusammensetzung zeigen, am Einkristalldiffraktometer untersucht, keine signifikanten Unterschiede in der Gittermetrik. Dieser Befund ist mit den Ergebnissen der Röntgenpulvermessungen im Einklang.

Tab. 3.2 Bandabstände der Verbindungen InYX (Y=Se,Te;X=Cl,Br,I)

InSeCl(1)	2.33 eV	InSeBr(4)	2.71 eV
InSeCl(2)	2.57 eV	InSeI	2.49 eV
InSeCl(3)	2.66 eV	α-InTeCl	2.43 eV
InSeCl(4)	2.72 eV	ß-InTeCl	2.59 eV
InSeBr(1)	2.10 eV	InTeBr	2.46 eV
InSeBr(2)	2.20 eV	InTeI	2.31 eV
InSeBr(3)	2.47 eV		

InSeI

Das nach Bridgman gezüchtete Kristallmaterial ist von hellgelber Farbe, ausgesprochen faserigem Habitus und zeigt längs der Fasern ausgezeichnete Spaltbarkeit (Abb. 3.14). Die energiedispersive Analyse und das Röntgenpulverdiagramm weisen die gezüchtete Verbindung als die bereits beschriebene (Kap. 3.1) intermediäre Phase des Systems InI_3-In_2Se_3 aus. Das mit den Strukturparametern von Sawitzki et al. (1980) berechnete Pulverdiagramm stimmt gut mit dem Beobach-

teten überein (siehe Kap. 3.4.3). Der Bandabstand ist in Tab. 3.2 und die Gitterparameter in Tab. 3.3 aufgelistet.

α/ß InTeCl

Das Primärkristallisat der Bridgman-Kristallzucht enthält ein gelbes, sehr duktiles Schichtenmaterial (Abb. 3.16). Die halbquantitative energiedispersive Röntgenanalyse weist in etwa die Zusammensetzung In:Te:Cl=1:1:1 auf. Das beobachtete Röntgenpulverdiagramm zeigt signifikante Unterschiede zu dem auf der Basis der Strukturdaten von Roos et al. (1973) berechneten, welches in Übereinstimmung ist mit dem Pulverdiagramm der stabilen InTeCl-Phase des Systems $InCl_3$-In_2Te_3 (Abb. 3.11). Die Vermutung, daß es sich hier um eine metastabile Modifikation von InTeCl handelt, wird in einem temperaturabhängigen Röntgenpulverdiagramm bestätigt (siehe Abb. 3.10). Hiernach wandelt sich in Aufheizphase ß-InTeCl (gelb) zwischen 300 und 400°C monotrop in das thermodynamisch stabile α-InTeCl (rot) um. In DTA ist die Phasenumwandlung nicht zu beobachten. Die Röntgenpulveruntersuchungen zeigen ß-InTeCl Proben, nachdem sie in DTA mit ca. 3°/min auf 400°C erhitzt worden sind, vollständig in α-InTeCl umgewandelt. Gutkristallines α-InTeCl ist durch Anlassen von ß-InTeCl bei 350°C innerhalb von 20 Std. und in Kristallen bis zu mehreren Millimetern Größe durch Tempern eines abreagierten, äquimolaren Gemisches aus $InCl_3$ und In_2Te_3 bei 400°C innerhalb von 18 Tagen erhältlich (Abb. 3.15). Die Elektronenstrahlmikroanalyse ergibt, daß die Zusammensetzung der beiden Phasen identisch ist. Die beobachtete Röntgenpulveraufnahme von α-InTeCl zeigt gute Übereinstimmung zum nach Roos et al. (1973) berechneten Diagramm (siehe Abb. 3.11). Röntgenographische Einkristalluntersuchungen bestätigen die von Roos et al. (1973) beschriebene Gittermetrik und Raumgruppe. Analoge Untersuchungen an Kristallen von ß-InTeCl lassen die Gittermetrik und Raumgruppe vom InTeBr-Typ erken-

nen (Tab. 3.3). Das mit dieser Gittermetrik und den Strukturparametern von InTeBr (Kap. 3.4) berechnete Pulverdiagramm ist in Einklang mit dem beobachteten ß-InTeCl Diagramm (siehe Abb. 3.11) . Damit ist ß-InTeCl isotyp zu InTeBr. Die Ergebnisse der optischen Messungen an α - und ß-InTeCl sind in Tab. 3.2 wiedergegeben.

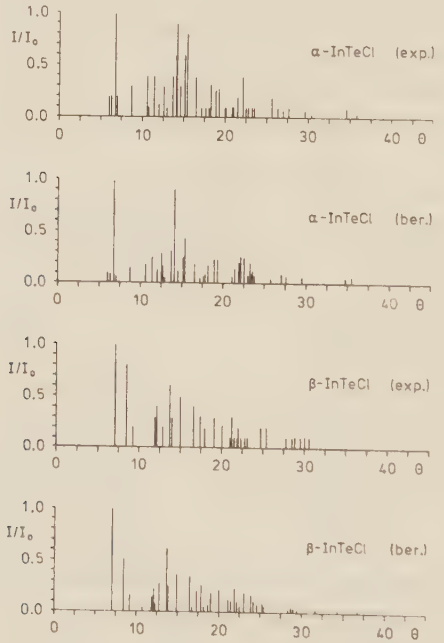


Abb. 3.11 Die beobachteten (exp.) Röntgenpulverdiagramme von α-InTeCl und ß-InTeCl im Vergleich zu berechneten Diagrammen (α-InTeCl mit Strukturdaten nach Roos et al., ß-InTeCl unter Annahme der Isotypie zu InTeBr)

InTeBr und InTeI

InTeBr kristallisiert bei der Bridgman-Zucht in gelber und InTeI in dunkeloranger Farbe. Beide Verbindungen sind

sehr duktil und weisen gute Schichtenspaltbarkeit auf (Abb. 3.17 und 3.18). Die röntgenographischen Befunde zeigen beide Verbindungen als die thermodynamisch stabilen Phasen des jeweiligen Systems $InBr_3/InI_3$-In_2Te_3. Die in Tab. 3.3 angegebenen Gittermetriken (InTeI nach Sawitzki et al. 1980) sind nicht übereinstimmend mit den von Hahn & Nickels (1962) angegebenen Werten. Offensichtlich liegt hier eine Fehlindizierung der Pulverdiagramme von InTeBr und InTeI durch Hahn & Nickels vor. Der Vergleich der beobachteten mit berechneten Pulverdiagrammen (mit Gittermetrik: Tab. 3.3 und InTeBr-Strukturdaten: Kap. 3.4) bestätigt die von Hahn & Nickels (1962) beschriebene Isotypiebeziehung (Abb. 3.12). Die Bandabstände beider Verbindungen sind in Tab. 3.2 genannt.

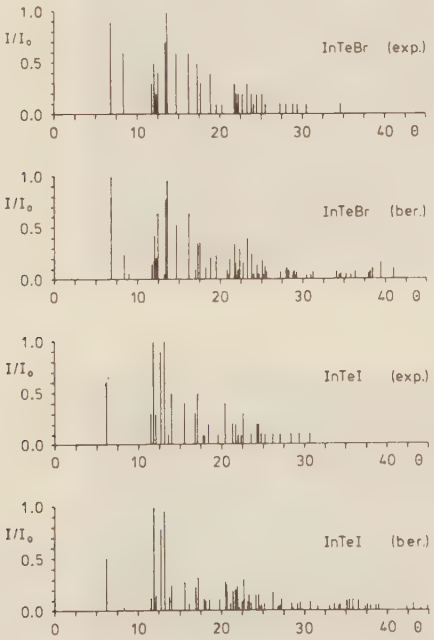
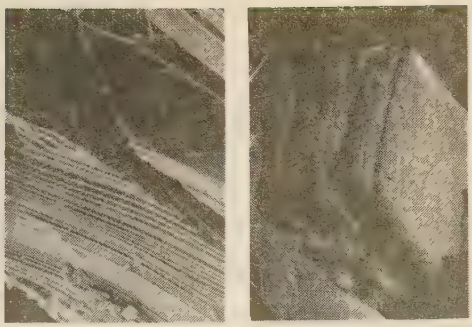


Abb. 3.12 Die beobachteten (exp.) Röntgenpulverdiagramme von InTeBr und InTeI im Vergleich zu den berechneten (ber.) Pulverdiagrammen (siehe Text)

Tab. 3.3 Kristallographische Daten der Verbindungen InYX (Y=Se,Te;X=Cl,Br,I) mit Standardabweichungen - bezogen auf die letzte Ziffer - in Klammern.

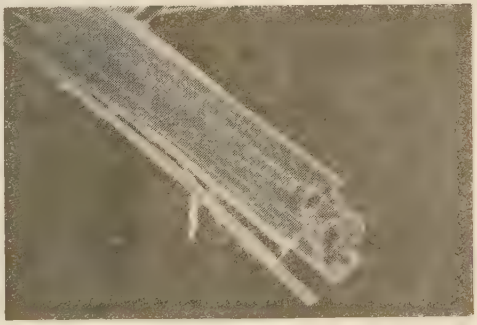
	InSeCl	InSeBr	InSeI[1]	α-InTeCl[2]	ß-InTeCl[3]	InTeBr	InTeI[1]
Gittermetrik	trig.	trig.	tetra.	monok.	monok.	monok.	monok.
a (pm)	385.0(1)	392.1(2)	1861.8(4)	742(1)	710	735.0(5)	807.6(3)
b				1406(1)	747	757.7(4)	773.1(4)
c	1844.1(2)	1901(2)	1009.4(1)	707(1)	831	834.3(4)	840.7(3)
ß (°)				92.1(1)	118	117.61(4)	117.03(2)
V ($10^{-6}pm^3$)	236.79(8)	251.4(3)	3498.9	737.1	389	411.7(4)	467.6
Raumgruppe	R $\bar{3}$m	R $\bar{3}$m	I $4_1/a$	P $2_1/c$	P $2_1/c$	P $2_1/c$	P $2_1/c$
Dichte$_{ber.}$ (Mg/m^3)	4.82	5.39	4.87	5.01	4.74	5.20	5.25
Z	3	3	32	8	4	4	4
Lin.Abs.Koef. μMoK_α (cm^{-1})	203.4	307.8	212.1	148.4	140.5	229.2	178.1

(1) Sawitzki et al. (1980) (2) Roos et al. (1973) (3) photographische Ergebnisse



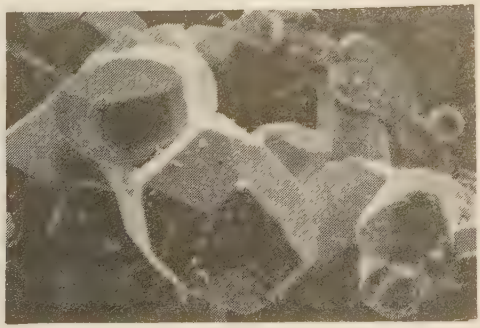
◄0.25 mm►◄0.25 mm►

Abb 3.13 Links InSeCl(3), rechts InSeBr(2) (siehe Tab. 3.1). Beide Substanzen zeigen eine ausgeprägte Schichtenstruktur.



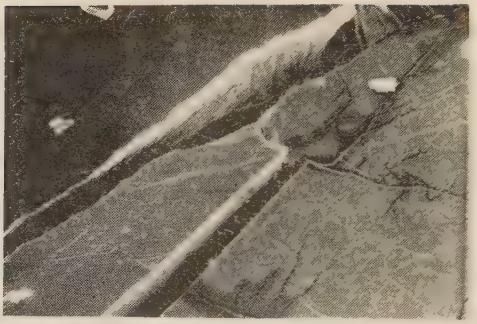
◄——— 0.05 mm ———►

Abb. 3.14 Eine polykristalline InSeI-Nadel. Die Spaltbarkeit in Längsrichtung wird deutlich.



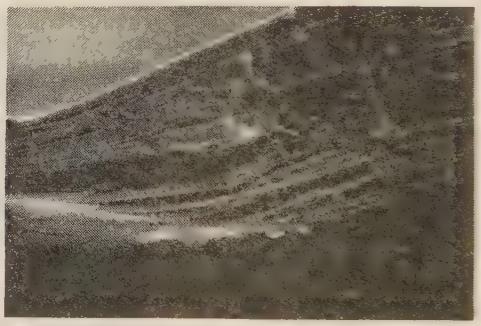
◄——— 0.10 mm ———►

Abb 3.15 α-InTeCl, die stabile InTeCl-Phase



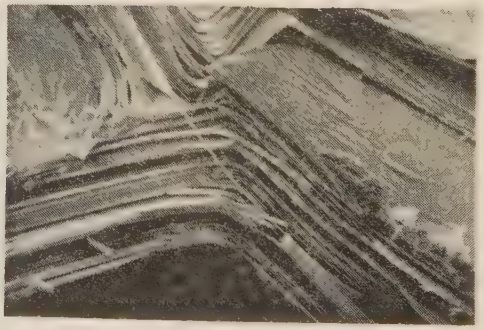
0.25 mm

Abb. 3.16 Das metastabile ß-InTeCl



0.14 mm

Abb. 3.17 InTeBr, eine Substanz mit Schichtenspaltbarkeit



0.10 mm

Abb. 3.18 InTeI, ein Schichtenmaterial mit hoher Duktilität

Zusammenfassend ist zu sagen: Mit Ausnahme von α-InTeCl lassen sich alle thermodynamisch stabilen Phasen InYX (Y= Se,Te;X=Cl,Br,I) direkt mit Hilfe des Bridgman-Verfahrens aus InX_3/In_2Y_3-Schmelzen in Kristallgrößen bis zu knapp einem Zentimeter züchten. Diese Kristallzucht führt bei InTeCl zu einer metastabilen ß-Modifikation. Durch Anlassen läßt sich aus ihr die stabile α-Phase erhalten. InSeCl und InSeBr sowie ß-InTeCl, InTeBr und InTeI bilden isotype Verbindungsklassen. Die Isotypie der Telluridphasen spiegelt sich auch im Verlauf ihrer Absorptionskanten wieder (Abb. 3.19), während sich α-InTeCl nicht in diese Abfolge einreiht. Die Steilheit der Kanten läßt auf direkte Interbandübergänge schließen.

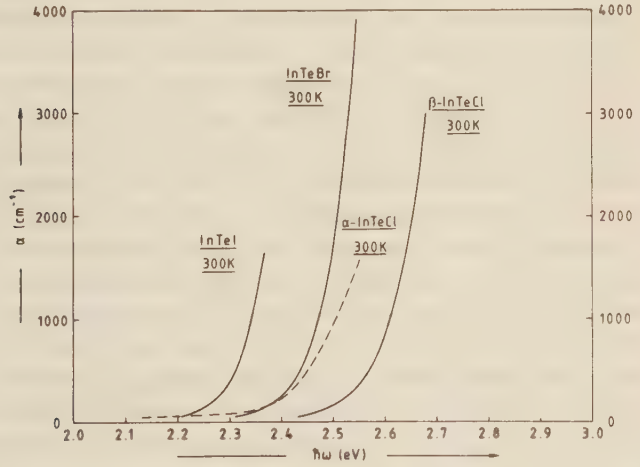


Abb. 3.19 Optische Absorption (Absorptionskoeffizient in cm^{-1} gegen Photonenenergie in eV) der isotypen Verbindungen ß-InTeCl, InTeBr und InTeI (ausgezogen); zusätzlich optische Absorption von α-InTeCl (gestrichelt).

3.3 Kristallstruktur von InSeCl und InSeBr

Röntgenographische Einkristalluntersuchungen von Hahn & Nikkels (1962) beschreiben die Strukturen von InSeCl und InSeBr als isotyp zu $CdCl_2$. Hiermit im Zusammenhang war das Ziel einer vollständigen Röntgenstrukturanalyse die exakte Beschreibung der Struktur. Wie in Kap. 3.2 ansprochen, zeigen die vorliegenden Ergebnisse zusätzlich strukturelle Details. Dazu folgendes: $CdCl_2$ kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe R $\bar{3}$m und zeigt daher in hexagonaler Aufstellung nur Reflexe vom Typ -h+k+l=3n. Die photographischen Voruntersuchungen an mehreren Kristallen von InSeCl und InSeBr bestätigen diese Bedingung nur in erster Näherung. Auf bis zu vier Monaten belichteten Buergeraufnahmen wird eine schwache, aber signifikante Durchbrechung des rhomboedrischen Auslöschungsgesetzes beobachtet. Buergeraufnahmen um die hexagonale c-Achse zeigen eindeutig Reflexe vom Typ 100, 200, 111, 310 usw. Entsprechende Aufnahmen von jeweils einem InSeCl- und einem InSeBr-Kristall (Herkunft: s.u.), die die c*-Achse zeigen, weisen zwischen den 00l Reflexen (l=3n) zusätzliche schwache Reflexe auf. Die Berücksichtigung dieser Reflexe erfordert die Umindizierung aller hkl bezüglich der l-Indizes. Damit verbunden ist die Vervielfachung der c-Achse. Für InSeCl ergibt sich eine c-Achsenlänge von c=20285 pm und für InSeBr von c=17109 pm. Da die zusätzlich auftretenden Reflexe kleine Intensität aufweisen, kann ihre Existenz nur durch eine geringfügige Modifizierung der Struktur verursacht sein. Nach Jagodzinski (1949) werden Strukturen, bei denen in zwei Translationsrichtungen Ordnung und in der dritten Unordnung herrscht, als eindimensional fehlgeordnet bezeichnet. Im Falle der Verbindung InSeCl und InSeBr liegen demnach Stapelvarianten (Polytypie) vor, d.h., die kubisch dichteste Packung der statistisch verteilten Chalkogen- und Halogenatome wird in Richtung der c-Achse mit der Periodizität der genannten Achsenlänge durchbrochen.

Aufgrund ihrer äußerst schwachen Intensität konnte die oben angesprochene Gruppe von Reflexen auf dem automatischen Vierkreisdiffraktometer nicht signifikant beobachtet werden. Die Strukturanalyse von InSeCl (InSeBr) erfolgte an einem Kristall, der nach dem Bridgman-Verfahren aus einer 30 Mol%-igen (20 Mol%-igen) In_2Se_3-Schmelze gezogen worden war. Die Abmessungen des Kristalls betrugen 0.4x0.4x0.1 (0.4x0.6x0.05) mm. Es wurden insgesamt 1988 (2110) Reflexe in der Halbkugel 0kl bis hkl bis $2\Theta_{max}$= 65° (65°) vermessen. Mit 12 (13) Reflexen wurde eine empirische Absorptionskorrektur nach dem ϕ-scan vorgenommen. Die Datenreduktion ergab 131 (144) symmetrieunabhängige Reflexe, von denen 119=90.8% (135=93.7%) beobachtet waren ($I > 1.96\ \sigma_I$). Bei anisotroper Behandlung der Atomparameter und unter Verwendung des Atomformfaktors von Mangan (Brom und Freigabe seines Besetzungsfaktors) für die statistisch belegten Anionlagen konvergierte der R-Wert bei R=0.088; R_W=0.080; R'= 0.090; R'_W=0.080 (R=0.122; R_W=0.103; R'=0.124; R'_W=0.104). Die Freigabe der Besetzungsfaktoren aller Atome bei gleichzeitiger Fixierung der Temperaturfaktoren und des Skalierungsfaktors zeigte sowohl InSeCl als auch InSeBr in stöchiometrischer Zusammensetzung. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu einer aufgrund der Kristallzuchtbedingungen (siehe Kap. 3.2) erwarteten halogenreicheren Zusammensetzung der beiden strukturanalysierten Kristalle. Einen klärenden Beitrag hierzu liefert die Beobachtung, daß bezüglich InSeCl/Br stöchiometrisch zuammengesetztes Kristallmaterial gegenüber halogenreicherem spröder ist (siehe Tab. 3.1). Die damit verbundene bessere Einkristallqualität scheint die Auswahl stöchiometrischer Kristallbruchstücke aus dem nach Bridgman gezüchteten, zonar zusammengesetzten Kristallisat zu begünstigen. Die Strukturparameter beider Strukturen sind in Tab. 3.4, die Bindungslängen und -winkel in Tab. 3.5 aufgelistet.

Tab. 3.4 Koordinaten und thermische Parameter (10^4 pm^2) von InSeCl und InSeBr mit Standardabweichungen in Klammern. In besetzt die spezielle Punktlage 3 a und Se,Cl bzw. Se,Br die spezielle Punktlage 6 c der Raumgruppe R $\bar{3}$m.

	In	Se,Cl	In	Se,Br
x	0.0	0.0	0.0	0.0
y	0.0	0.0	0.0	0.0
z	0.0	0.2516(2)	0.0	0.2504(3)
B_{11}	2.7(1)	2.9(1)	2.7(1)	2.9(1)
B_{22}	2.7(1)	2.9(1)	2.7(1)	2.9(1)
B_{33}	6.8(2)	1.7(1)	7.5(5)	2.2(2)
B_{12}	1.4(1)	1.4(1)	1.4(1)	1.4(1)
B_{13}	0.0	0.0	0.0	0.0
B_{23}	0.0	0.0	0.0	0.0

Tab. 3.5 Bindungslängen (pm) und -winkel (^{o}) in den Strukturen InSeCl und InSeBr.

innerhalb des Oktaeders

In - (Se,Cl)	268.6(2)	(Cl,Se)-In-(Se,Cl)	88.44(7)
In - (Se,Br)	275.9(3)	(Br,Se)-In-(Se,Br)	89.4(1)

kürzester Abstand innerhalb der Schicht

(Se,Cl) ··· (Se,Cl)	374.6(4)
(Se,Br) ··· (Se,Br)	388.1(7)

kürzester Abstand zwischen benachbarten Schichten

(Se,Cl) ··· (Se,Cl)	384.0(4)
(Se,Br) ··· (Se,Br)	390.7(7)

Die Kristallstrukturen von InSeCl und InSeBr sind unter Vernachlässigung der eindimensionalen Fehlordnung längs der c-Achse isotyp zu $CdCl_2$. Indium wird oktaedrisch von statistisch verteilten Selen- und Halogenatomen koordiniert. Durch Kantenverknüpfung der $In(Se,X)_{6/3}$-Oktaeder entstehen parallel zu (0001) Schichten. Der dreidimensionale Aufbau der Struktur erfolgt über van der Waalssche Wechselwirkungen zu benachbarten, symmetrieäquivalenten Schichten. Hiermit im Einklang ist die gute Spaltbarkeit der Kristalle parallel zu den Schichten. Die Selen- und Halogenatome bilden für sich betrachtet eine kubisch dichteste Kugelpackung. Die Indiumatome belegen darin die Oktaederlücken in jeder zweiten Schicht längs der c-Achse. Die Abweichung von der idealen kubisch dichtesten Kugelpackung läßt sich an der Deformation des $In(Se,X)_{6/3}$-Oktaeders sowie an der Differenz zwischen kürzesten (Se,X)-(Se,X) Abständen innerhalb der Schicht und zwischen benachbarten Schichten erkennen. Es zeigt sich, daß die $In(Se,X)_{6/3}$-Oktaeder in Richtung der c-Achse eine geringfügige Stauchung erfahren. Damit verbunden ist in gleicher Richtung die Aufweitung benachbarter (Se,X) Schichten, deren Oktaederlücken nicht mit Indiumatomen belegt sind. Wie die Werte in Tab. 3.5 zeigen, ist die Abweichung von der idealisierten kubisch dichtesten Packung beim InSeCl größer als beim InSeBr. Die In-(Se,X) Bindungslängen liegen im Bereich der von Pauling (1960) angegebenen Summe der Ionenradien für die Koordinationszahl 6 (In-(Se,Cl): 271 pm; In-(Se,Br): 278 pm; die Ionenradien von (Se,X) sind gemittelt). Dieser Vergleich erlaubt es, die Bindungsverhältnisse in InSeCl und InSeBr als weitgehend ionogen zu beschreiben. Die (Se,X)-(Se,X) Kontakte zwischen benachbarten Schichten liegen im Bereich der Summe der van der Waalsschen Radien (Se,Cl gemittelt: 380 pm; Se,Br gemittelt: 395 pm).

3.4 Kristallstruktur von InTeBr

Die Ermittlung der Kristallstruktur von InTeBr erfolgte an einem in Nagellack eingebetteten Einkristall der Größe 0.2x0.2x0.1 mm (Herkunft: siehe Kap. 3.2). 1203 unabhängige Reflexe wurden vermessen ($2\Theta_{max}=60^{o}$), wobei 976 signifikante Intensitäten ($I>1.96\ \sigma_I$) aufwiesen. Das Phasenproblem wurde unter Verwendung direkter Methoden (Multan, SYNTEX, E-XTL) gelöst. Die Unterscheidung der Atome erfolgte über die Elektronendichten. Die abschließende Verfeinerung mit anisotroper Behandlung der Atomparameter konvergierte bei R=0.099; R_w=0.111; R'=0.111; R'_w=0.111. Die Tabellen 3.6 und 3.7 enthalten die Strukturparameter sowie Bindungslängen und -winkel.

Tab. 3.6 Koordinaten und thermische Parameter (10^4 pm) von InTeBr mit Standardabweichungen in Klammern. Alle Atome besetzen die allgemeine Punktlage 4 e in der Raumgruppe P $2_1/c$.

	In	Te	Br
x	-0.0244(3)	0.2172(3)	-0.3167(5)
y	0.3006(2)	0.1308(2)	0.1026(4)
z	0.1181(3)	0.4414(2)	-0.0837(5)
B_{11}	3.3(1)	2.53(8)	3.2(1)
B_{22}	1.22(6)	1.39(6)	2.1(1)
B_{33}	2.38(8)	2.31(7)	4.2(2)
B_{12}	-0.16(6)	-0.02(6)	-0.4(1)
B_{13}	1.18(7)	1.09(6)	1.2(1)
B_{23}	0.19(5)	0.18(6)	-0.9(1)

Tab. 3.7 Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in der Struktur InTeBr mit Standardabweichungen in Klammern. Der Symmetriecode gilt wie folgt:

a	-x	.5+y	.5-z	f	-x	-y	1.0-z
b	x	.5-y	-.5+z	g	1.0-x	-y	1.0-z
c	-x	-.5+y	.5-z	h	-1.0-x	-y	-z
d	x	.5-y	.5+z	i	1.0+x	+y	1.0+z
e	-x	1.0-y	-z				

innerhalb des Tetraeders

In - Te	276.5(3)	In - Te b	283.2(3)
In - Te a	280.3(3)	In - Br	252.0(4)
Te-In-Te a	129.16(10)	a Te-In-Te b	97.55(9)
Te-In-Te b	108.60(9)	a Te-In-Br	102.05(12)
Te-In-Br	109.74(12)	b Te-In-Br	107.91(12)

Te-Koordination

In-Te-In c	101.49(9)	c In-Te-In d	82.45(8)
In-Te-In d	98.52(9)		

kürzeste Abstände innerhalb der Schicht

In ··· In e	371.4(3)	Br ··· Br b	473.2(5)
Te ··· Te f	423.9(3)	Te ··· Br a	373.1(4)

kürzeste Abstände zwischen benachbarten Schichten

Te ··· Te g	428.9(3)	Te ··· Br i	386.0(4)
Br ··· Br h	388.8(6)		

Die vollständige Strukturanalyse zeigt InTeBr als einen neuen Strukturtyp. InTeBr bildet eine monokline Schichtenstruktur. Die Schichten sind parallel (100) angeordnet. "Baustein" der Struktur ist ein $InTe_{3/3}Br$-Tetraeder. Hierin bindet Indium als Zentralatom zu drei Telluratomen und einem Bromatom. Gleichzeitig verbrückt jede Tellurposition zu je zwei weiteren Indiumatomen und ist damit trigonal pyramidal von Indium umgeben (Abb. 3.20). Jeder $InTe_{3/3}Br$-Tetraeder ist zu einem symmetrieäquivalenten "Baustein" über zwei gemeinsame Tellurpositionen kantenverknüpft. In diesem $(InTe_{3/3}Br)_2$-Bauelement sind die beiden Halogenatome terminal positioniert und stehen bezüglich des In-Te Vierringes zueinander transständig. Der weitere Aufbau zu einer Schicht erfolgt durch Eckenverknüpfung der $(InTe_{3/3}Br)_2$-Bauelemente. Die dreidimensionale Verbrückung in Richtung a* erfolgt über van der Waalsschen Wechselwirkungen zwischen den Schichten (Abb. 3.21). Dies macht die gute Spaltbarkeit parallel zu den Schichten verständlich. Senkrecht zu den Schichten (a*- Achse) liegt eine Stapelung vom Typ Br-Te-In-In-Te-Br vor.

Der $InTe_{3/3}Br$-Tetraeder ist deutlich verzerrt. Sein mittlerer In-Te Abstand (280.0 pm) zeigt gute Übereinstimmung mit dem entsprechenden Wert von α-InTeCl (Roos et al. 1973: 280.2 pm) ist aber deutlich kürzer als der mittlere In-Te Abstand in InTeI (Sawitzki et al. 1980: 282.3 pm). Die mit 276 pm für eine kovalente In-Te Tetraederbindung und mit 255 pm für eine entsprechende In-Br Bindung von Pauling (1960) angegebenen Werte können in erster Näherung bestätigt werden. Dieser Vergleich erlaubt es, den Bindungsverhältnissen in InTeBr einen hohen kovalenten Charakter zuzuschreiben. Der In-In Abstand im $(InTe_{3/3}Br)_2$-Bauelement ist mit 371.4 pm deutlich größer als der kürzeste Abstand in metallischem Indium (Wells 1975: 324 pm). Im α-InTeCl ist die entsprechende Bindung länger (394.1 pm).

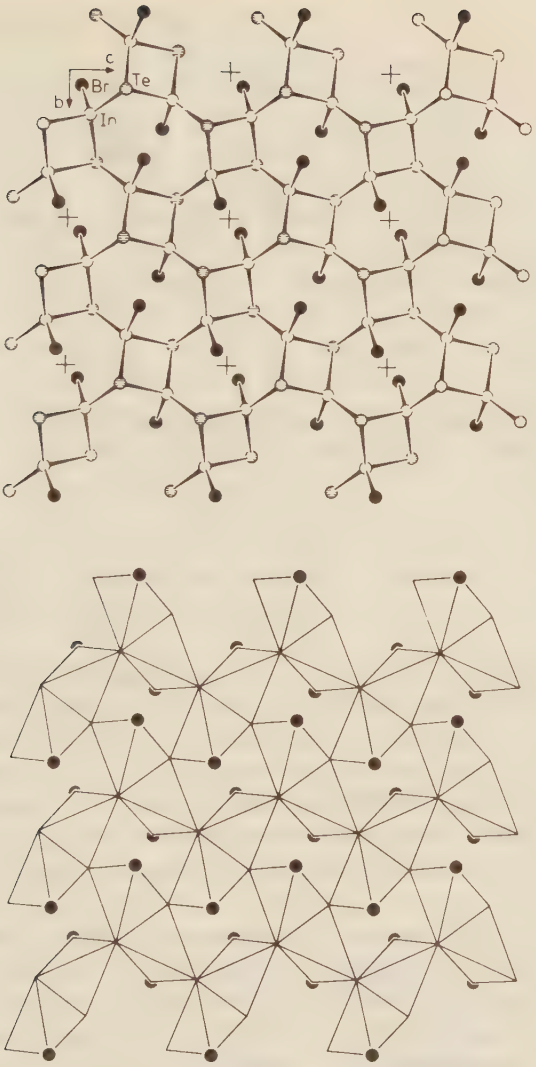


Abb. 3.20 Projektion einer InTeBr Schicht entlang a*
in "ball and stick" und Polyederdarstellung

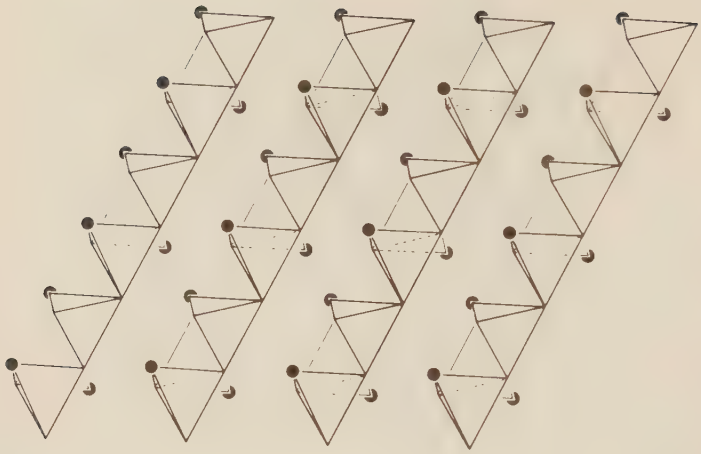


Abb. 3.21 Projektion der InTeBr-Struktur entlang der b-Achse mit Blick parallel zu den Schichten

Die Wechselwirkung zwischen benachbarten Schichten ist gering. Die kürzesten Te-Te und Br-Br Abstände liegen im Bereich der Summe der van der Waalsschen Radien (Pauling 1960: 440 und 390 pm). Ausnahme hiervon ist nur der Te-Br Abstand, der mit 386.0 pm um 29.0 pm kürzer ist als die Summe der van der Waalsschen Radien, trotzdem aber noch deutlich länger als die Summe der kovalenten Radien (Pauling 1960: 251 pm).

Die Kristallstruktur von InTeBr zeigt eine gewisse Verwandtschaft zur ß-BeO Struktur von Smith & Cline (1965). Analog zum InTeBr wird ß-BeO durch Eckenverknüpfung von kantenverknüpften BeO_4-Tetraedern parallel (100) aufgebaut. Der wesentliche Unterschied zum InTeBr liegt in der weiteren dreidimensionalen Verknüpfung der Struktur.

3.4.1 Zur Kenntnis der Phase $InTeBr_x$

Versuche, InTeBr aus stöchiometrischen Mengen Indium, Tellur und $TeBr_4$ (Darstellung: Kniep 1976) herzustellen, ließen bei geringfügigem Indiumüberschuß die Bildung einer nadelförmigen, dunkelrot-metallisch glänzenden Phase erkennen. Erste energiedispersive Analysen zeigten bereits die ternäre Zusammensetzung der Kristalle. Eine systematische Versuchsreihe sollte die optimierten Bildungsbedingungen und möglicherweise die Zusammensetzung dieser Verbindung ermitteln. Hierzu wurden bezogen auf InTeBr stöchiometrische Gemische aus Indium, Tellur und $TeBr_4$ und aus $InBr_3$ und In_2Te_3 mit unterschiedlichen Überschüssen an Indium, Tellur oder $TeBr_4$ versetzt. Unter den in Kap. 2.1 beschriebenen experimentellen Bedingungen wurden die Gemische bis auf 800°C aufgeschmolzen, abschreckt, gepulvert und wiederum in Ampullen eingeschmolzen. Die auf diese Weise hergestellten Pulver unterschiedlicher Gesamtzusammensetzung wurden bis 150, 200, 250 und 300°C angelassen.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Darstellung der Nadelphase bezogen auf InTeBr nur im indiumreichen Bereich des ternären Systems erfolgt. Als günstige Zusammensetzung erweist sich ein 10%iger Überschuß Indium (bezogen auf die Zusammensetzung von InTeBr), und die optimale Bildungstemperatur liegt bei 250°C. Tellur- und $TeBr_4$-reiche Proben zeigen nicht die Bildung dieser Phasen. Eine Abhängigkeit von den verwendeten Ausgangsverbindungen, d.h. $InBr_3$ und In_2Te_3 oder Indium, Tellur und $TeBr_4$, ist nicht zu beobachten. Innerhalb mehrerer Wochen ist die Bildung der Verbindung auf dem Ausgangsmaterial zu erkennen, was einen Reaktionsweg über die Gasphase vermuten läßt. Eine vollständige Umsetzung des Ausgangsmaterials erfolgt nicht. Das Kristallmaterial ist von dunkelroter Farbe mit leicht metallischem Glanz und zeigt einen äußerst nadeligen Habitus (Abb. 3.22). Die Nadeln kön-

nen bis zu 10 mm lang werden, erreichen dabei aber nur einen Durchmesser von einigen um. Unter mechanischer Belastung erweisen sie sich als äußerst verformbar. Der Vergleich mit dem Begriff "Kristallwatte" bietet sich an. Eine derartige Kristallmorphologie tritt häufig bei Whiskerphasen auf. Die mit InTeBr anskalierte, energiedispersive Analyse am Rasterelektronenmikroskop zeigt das Kristallmaterial in einer ternären Zusammensetzung der Formel $InTeBr_x$. Analysen an verschiedenen Nadeln einer Probe wiesen auf eine Phasenbreite der Verbindung bezüglich ihres Bromgehaltes. Dieser variiert zwischen ca. 0.7 und 1.0 für x.

← 3.33 mm →

Abb. 3.22 Die Phase $InTeBr_x$ ($0.7 \leq x \leq 1.0$) Der nadelige Habitus wird deutlich.

Proben, die mit einem anderen Indiumüberschuß hergestellt wurden, zeigen das gleiche Ergebnis. Die Annahme, daß der unterschiedliche Gehalt an Brom auf eine unterschiedliche Brombelegung der Kristalloberflächen zurückzuführen ist, erscheint unter den Analysenbedingungen bei einem Druck von $< 10^{-5}$ mbar unwahrscheinlich. Die röntgenographischen Untersuchungen am Pulver zeigen keine Strukturverwandtschaft zum InTeBr und weisen die Verbindung als eigenständige Phase des ternären Systems In-Te-Br aus (Abb. 3.23). Die röntgenographische Einkristalluntersuchung der Phase ist wegen der ungünstigen Kristallmorphologie nicht möglich.

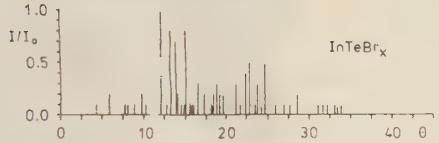
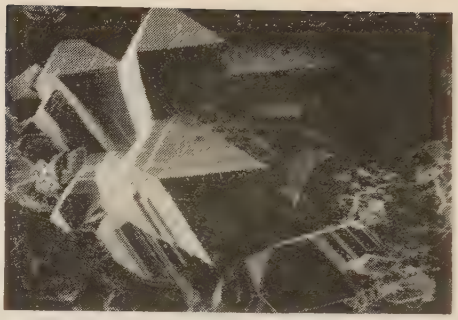


Abb. 3.23 Röntgenpulveraufnahme von $InTeBr_x$ ($0.7 \leq x \leq 1.0$)

3.4.2 Kristallstruktur von InSBr

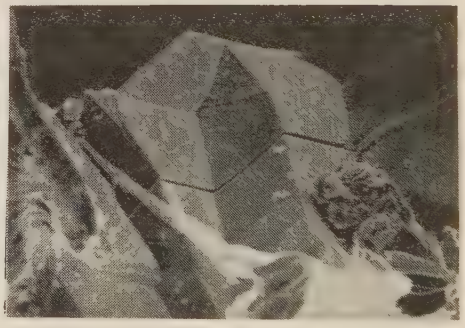
Im Hinblick auf die strukturellen Charakterisierung der Indiumselenid- und Indiumtelluridhalogenide waren unter Kenntnis der von Hahn & Nickels (1962) beschriebenen Isotypiebeziehung der Phasen InSX (X=Cl,Br) zu $CdCl_2$ genauere Strukturinformationen dieser beiden Verbindungen von Interesse. Beide Substanzen konnten in gutkristalliner Form durch Anlassen von aufgeschmolzenen, abgeschreckten und anschliessend gepulverten, äquimolaren Gemischen aus $InCl_3/InBr_3$ (Herkunft: Kap. 3.1) und In_2S_3 (Ventron) bei 400°C innerhalb von 34 Tagen erhalten werden. Hierbei erwies sich das InSCl-Kristallmaterial für röntgenographische Einkristalluntersuchungen als zu klein. Auch längere Temperzeiten führten nicht zu einer Vergrößerung des Kristallmaterials. Halbquantitative energiedispersive Röntgenanalysen zeigten die ternäre Zusammensetzung beider Phasen im Verhältnis In:S:X=1:1:1 (X=Cl,Br).

Beide Substanzen sind von hellgelber Farbe und weisen eine mit InSeCl und InSeBr vergleichbare Schichtenspaltbarkeit auf (Abb. 3.24 und Abb. 3.25). Die Absorptionskanten von InSCl und InSBr (ermittelt senkrecht zu den Schichten) betragen 3.15 eV bzw. 3.06 eV und sind damit gegenüber denen der analogen Selenidphasen zu deutlich höheren Werten verschoben. Die röntgenographischen Pulveruntersuchungen bestätigen die von Hahn & Nickels (1962) beschriebenen Werte.



0.1 mm

Abb. 3.24 InSCl-Kristalle mit trigonaler Tracht. Die Schichtenspaltbarkeit wird deutlich.



0.1 mm

Abb. 3.25 Die Phase InSBr. Sie weist eine mit dem InSCl vergleichbare Morphologie auf.

Einkristalluntersuchungen an InSBr erfolgten an einem in Nagellack eingebetteten Kristall. InSBr: trigonal; R $\bar{3}$m; a= 383.2(3), c=1875(2) pm; Z=3; $d_{ber.}$=4.74 Mg/m^3; μ=209.9 cm^{-1}. In Analogie zum InSeCl und InSeBr zeigen die photographischen Ergebnisse eine schwache Durchbrechung des rhomboedrischen Auslöschungsgesetzes. Diese Beobachtung weist mit den in Kap. 3.3 dargelegten Überlegungen auf die Polytypie des Gitters längs der hexagonalen c-Achse. Da bisher keine mehrere Monate belichtete Buergeraufnahmen um eine a-Achse vorliegen, kann keine Aussage über die Länge der c-Achse getroffen werden. Mehrere Tage belichtete Aufnahmen um eine a-Achse zeigten keine zusätzlichen Reflexe zwischen den 001 Reflexen (l=3n). Die beschriebenen schwachen Reflexe

konnten bei der diffraktometrischen Vermessung des Kristalls nicht beobachtet werden. Zum Gang der Strukturanalyse: Insgesamt wurden 868 Reflexe in der Halbkugel 0kl-hkl bis $2\Theta_{max}=50^{o}$ vermessen und einer empirischen Absorptionskorrektur mit 9 Reflexen nach dem ϕ-scan unterworfen. Die Datenreduktion ergab 71 symmetrieunabhängige Reflexe, wovon 70 (=98.6%) signifikant beobachtet waren ($I>1.96\sigma_I$). Bei anisotroper Behandlung der Atomparameter und unter Verwendung des Atomformfaktors von Brom für die Schwefel/Brom Position bei gleichzeitiger Freigabe des entsprechenden Besetzungsfaktors konvergierte der R-Wert bei R=0.065; R_w=0.071; R'=0.065; R'_w=0.071. Die Atomparameter sowie Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 3.8 und 3.9 aufgelistet. Die Freigabe aller Besetzungsfaktoren bei gleichzeitiger Fixierung des Skalierungsfaktors und aller Temperaturfaktoren ermittelt die Verbindung als stöchiometrische Phase InSBr. Die hierbei zugrunde liegenden Temperaturfaktoren der Chalkogen/Halogenposition sind gemittelte Werte aus Strukturverfeinerungen mit den Atomformfaktoren von Brom und Schwefel. Die Strukturanalyse zeigt längs der c-Achse InSCl als isotyp zu $CdCl_2$ (Kap. 3.3). Die Polytypie von InSCl geht aus der Strukturanalyse nicht hervor, da diese Strukturinformation im wesentlichen in den oben angesprochenen, nicht vermessenen Reflexen enthalten ist. Die Abweichung von der kubisch dichtesten Kugelpackung der S,Br Atome ist minimal und kann im Rahmen der Meßgenauigkeit vernachlässigt werden. Die Summe der mittleren Ionenradien für die Koordinationszahl 6 nach Pauling (1960) beträgt 271 pm und stimmt gut mit den ermittelten Wert von 270.6 pm überein. Diese Betrachtung erlaubt analog zum InSeCl und InSeBr, der In-(S,Br) Bindung einen ionischen Charakter zuzuordnen. Unter Berücksichtigung der statistischen Verteilung der Chalkogen- und Halogenatome läßt sich nach Allred & Rochow (1958) ein mittlerer Elektronegativitätswert von 2.59 (S,Br), 2.61 (Se,Br) und 2.66 (Se,Cl) angeben. Ein Vergleich dieser Werte mit den entsprechenden

Strukturen der "$CdCl_2$-isotypen" Indiumchalkogenidhalogenide zeigt, daß mit abnehmender Elektronegativität der "Anionen" eine Idealisierung der kubisch dichtesten Kugelpakkung verbunden ist.

Tab. 3.8 Koordinaten und thermische Parameter (10^4 pm^2) von InSBr mit Standardabweichungen in Klammern. In besetzt die spezielle Punktlage 3 a und S,Br die spezielle Punktlage 6 c der Raumgruppe R $\bar{3}$m.

	In	S,Br		In	S,Br
x	0.0	0.0	B_{33}	8.2(5)	2.9(3)
y	0.0	0.0	B_{12}	0.9(2)	0.9(2)
z	0.0	0.2503(3)	B_{13}	0.0	0.0
B_{11}	1.8(2)	1.8(2)	B_{23}	0.0	0.0
B_{22}	1.8(2)	1.8(2)			

Tab. 3.9 Bindungslängen (pm) und -winkel (^{o}) in der Struktur InSBr

innerhalb des Oktaeders

In - (S,Br) 270.6(3) (Br,S)-In-(S,Br) 89.8(1)

kürzester Abstand innerhalb der Schicht

(S,Br)···(S,Br) 382.1(7)

kürzester Abstand zwischen benachbarten Schichten

(S,Br)···(S,Br) 383.7(7)

3.4.3 Zur Isotypie von InSI und InSeI

Gegenstand der folgenden Untersuchungen war die Überprüfung der von Hahn & Nickels (1962) vermuteten Isotypiebeziehung zwischen InSI und InSeI Die Darstellung von InSI erfolgte aus den Elementen. Äquimolare Mengen In (Merck, 99.8%), Schwefel (Riedel-de Haen, chem. rein) und I (Merck, 99.8%) wurden auf 900°C aufgeschmolzen und nach 20 Stunden abgeschreckt, gepulvert und bei 190°C angelassen. Die optimale Temperzeit betrug 30 Tage.

InSI ist ein hellgelbes, nadelförmiges Kristallmaterial mit guter Spaltbarkeit längs der Nadelachse. Im Rasterelektronenmikroskop zeigen die Kristalle eine tetragonale Tracht (Abb. 3.26). Der Bandabstand, ermittelt senkrecht zur Längsachse der Nadeln, beträgt 2.65 eV und ist damit gegenüber dem InSeI-Wert (Kap. 3.2) deutlich zu höheren Energien verschoben.

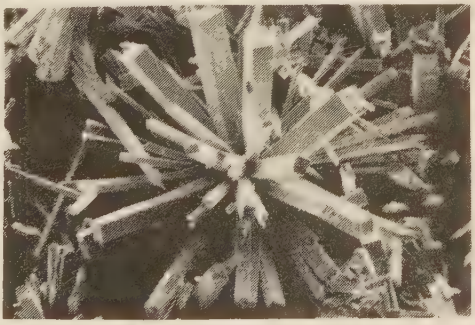


Abb. 3.26 InSI-Kristalle mit tetragonaler Tracht

Das mit der Gittermetrik nach Hahn & Nickels (1962) und mit den Strukturparametern von InSeI nach Sawitzki et al. (1980) berechnete Pulverdiagramm stimmt gut mit dem beobachteten überein. Damit ist die von Hahn & Nickels (1962) angenommenen Isotypie zwischen InSI und InSeI bewiesen.

In Abb. 3.27 sind sowohl die berechneten als auch die beobachteten Pulverdiagramme der isotypen Verbindungen InSI und InSeI dargestellt.

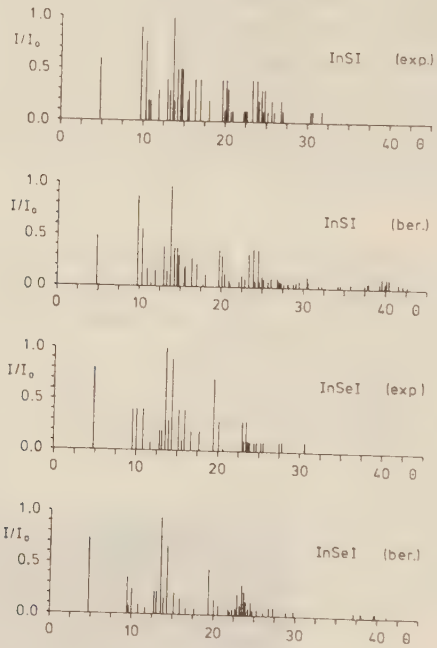


Abb. 3.27 Die beobachteten (exp.) und berechneten (ber.) Pulverdiagramme der isotypen Verbindungen InSI und InSeI

InSI besitzt eine tetragonale Struktur und hat analog zum InSeI (Sawitzki et al. 1980) als zentrales Bauelement einen $InS_{3/3}I$-Tetraeder. Wie in den Indiumtelluridhalogeniden ist das Halogen terminal an das Indium gebunden, und die Chalkogene binden gleichzeitig zu drei Indiumatomen. Die Isotypiebeziehung zum InSeI läßt die Aussage zu, daß die Bindungsverhältnisse im InSI ebenfalls einen weitgehend

kovalenten Charakter besitzen. Durch ausschließliche Eckenverknüpfung der $InS_{3/3}I$-Tetraeder wird eine eindimensionale Röhre gebildet (Abb. 3.28). Der dreidimensionale Aufbau der Struktur erfolgt über van der Waalssche Wechselwirkungen. Die tetragonale Kettenstruktur von InSI ist in guter Korrespondenz zur Kristalltracht, zum Habitus und zur Spaltbarkeit des Materials.

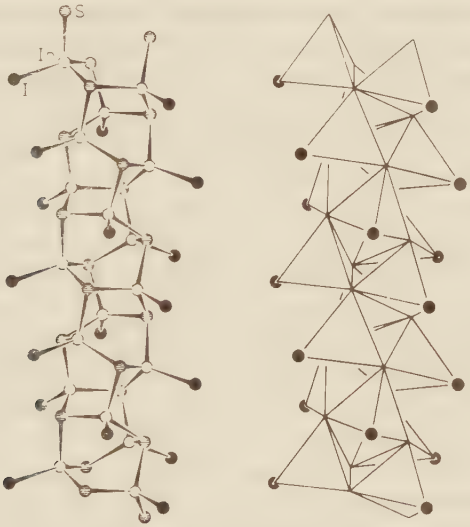


Abb. 3.28 Die zum InSeI isotype Struktur von InSI in "ball and stick" und Polyederdarstellung. Die tetragonale c-Achse verläuft längs der Ketten.

3.5 Zusammenfassende Betrachtung

Die Indiumchalkogenidhalogenide InYX (Y=Se,Te;X=Cl,Br,I) sind thermodynamisch stabile Phasen der Systeme InX_3-In_2Y_3 mit inkongruentem Schmelzverhalten. Eine Ausnahme hiervon bildet das metastabile ß-InTeCl. Unter Einbeziehung der entsprechenden Sulfidverbindungen ist allen Phasen gemeinsam, daß in ihren Strukturen Indium immer als Zentralatom fungiert. Bezüglich der Koordination des Indiums gliedern sich die Substanzklassen in zwei Gruppen von Verbindungen (Abb. 3.29).

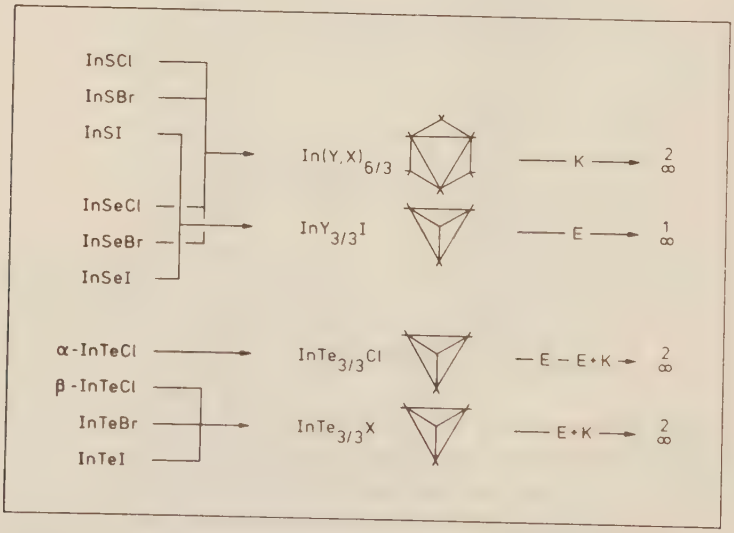


Abb. 3.29 Strukturelle Beziehung der Indiumchalkogenidhalogenide
E=Eckenverknüpfung, K=Kantenverknüpfung

In den Strukturen von InYX (Y=S,Se;X=Cl,Br) wird Indium oktaedrisch von statistisch verteilten Chalkogen- und Halogenatomen koordiniert. Alle anderen Indiumchalkogenidhalo-

genide weisen Indium in tetraedrischer Koordination auf. Diesen Verbindungen ist ein Tetraederbauelement der Form $InY_{3/3}X$ gemeinsam, in dem die Chalkogenatome in trigonal-pyramidaler Geometrie zu jeweils drei Indiumatomen binden und die Halogenatome immer terminal am Indium positioniert sind. Die verschieden Strukturen entstehen durch andersartige Verbrückung der $InY_{3/3}X$-Tetraeder untereinander (siehe Abb. 3.29). Eine qualitative Erklärung für die unterschiedliche Koordination des Indiums kann mit den Elektronegativitäten nach Allred & Rochow (1958) gegeben werden. Setzt man die gemittelte Halogen/Chalkogen Elektronegativität in Differenz zur Elektronegativität von Indium, so liegen die Werte der Oktaederverbindungen zwischen 1.17 (InSeCl) und 1.10 (InSBr), während die Tetraederphasen Werte zwischen 0.93 (InTeCl) und 0.62 (InTeI) aufweisen. Diese Betrachtung macht insbesondere die Tetraederstruktur von InSI (ΔEN=0.84) verständlich. Parallel hierzu lassen sich aufgrund der Bindungsabstände die Oktaederstrukturen mit weitgehend ionischem Bindungscharakter beschreiben, während man die Bindungsverhältnisse in den Tetraederstrukturen als nahezu kovalent annehmen kann. In die hier dargelegte Systematik reihen sich die Indiumoxidhalogenide ein. Sowohl der eigenständige InOF-Typ (Vlasse et al. 1973) als auch die zum FeOCl isotypen InOX-Phasen (X=Cl,Br,I) (Forsberg 1956; Goggin et al. 1966) zeigen Indium in oktaedrischer Koordination. Innerhalb der Oktaederstrukturen vollzieht sich der Übergang vom ecken- und kantenverknüpfenden Oktaeder (InOF) zum ausschließlich kantenverknüpfenden Oktaeder (InSeBr). Hierbei zeigt sich bei den $CdCl_2$-isotypen Verbindungen mit abnehmender Elektronegativitätsdifferenz zwischen In und Y/X die Idealisierung der Geometrie des Oktaeders. (InSCl sei ausgeklammert, da bisher keine vollständige Strukturanalyse vorliegt.)

Innerhalb der Verbindungen mit tetraedrisch koordiniertem

Indium ist vom InSI zum InTeI der Übergang vom ausschließlich eckenverknüpfenden Tetraeder zum $InTe_{3/3}I$-Tetraeder zu beobachten, der jeweils eine Kantenverknüpfung aufweist. Der Übergang ist in der Struktur vom α-InTeCl gegeben. Sie weist Bauelemente beider Verknüpfungsarten auf. In den vergleichbaren monoklinen Schichtenstrukturen der Telluridhalogenide nimmt die Verzerrung der kantenverbrückenden Tetraeder vom Chlorid zum Iodid hin ab. Die hierfür charakteristischen Te-In-X Winkel vergrößern sich im Mittel von 105.8° (α-InTeCl) auf 108.12° (InTeI). Dieser Verlauf zeigt die Abnahme des Platzbedarfs des Halogens vom Chlorid zum Iodid und steht in direktem Zusammenhang mit der Zunahme der In-X Bindungslänge in gleicher Richtung (Cl: 238.7 pm, I: 277.2 pm). Die trigonalpyramidale Umgebung der Tellurpositionen ist in allen Strukturen durch etwa gleiche In-Te-In Winkel von 94-95° (Mittelwerte) gekennzeichnet. Der entsprechende Winkel im InSeI ist mit 102.1° (Mittelwert) deutlich größer und spiegelt die Zunahme des Platzbedarfs der bindenden Elektonenpaare am Chalkogen vom Tellurid zum Selenid wieder.

Der dreidimensionale Aufbau der InYX-Strukturen erfolgt über van der Waalssche Wechselwirkungen zwischen den Halogen- bzw. Chalkogen- und Halogenatomen. Hierbei weisen die $CdCl_2$-isotypen Phasen (InSCl nicht untersucht) Stapelvarianten in der kubisch dichtesten Chalkogen-Halogenpackung auf. Die im InTeBr-Typ senkrecht zu den Schichten vorliegende Br-Te-In-In-Te-Br Stapelung findet sich in analoger Weise im GaTeCl wieder (Cl-Te-Ga-Ga-Te-Cl). Eine Verwandtschaft des InTeBr- mit dem GaOCl-Typ läßt sich ferner auf der Basis der bekannten Strukturbeziehung α-BeO/ß-BeO darstellen (Wells 1975; Smith & Cline 1965). Die Ga-O Verbrückung im GaOCl entspricht der BeO-Verknüpfung parallel zur (110) Ebene im α-BeO (isotyp zum Wurtzit), während Indium und Tellur im InTeBr die im ß-BeO parallel (001) verlaufende Verknüpfung

aufweisen. Der Vergleich der Strukturen der InYX-Phasen mit den Strukturen der Chalkogenidhalogenide der fünften Hauptgruppe (Reski 1981) zeigt keine direkten Strukturverwandtschaften.

Das Korrespondenzprinzip (Kleber 1969) ist bei allen Indiumchalkogenidhalogeniden erfüllt. Sämtliche Schichtenstrukturen besitzen plattigen Habitus und weisen parallel zu ihren Schichten gute Spaltbarkeit auf. Verbindungen mit Kettenstruktur bilden ausschließlich Nadeln und besitzen parallel zur Längsachse ausgezeichnete Spaltbarkeit.

Unter Berücksichtigung der strukturellen Beziehungen der InYX-Phasen werden auch die optischen Eigenschaften dieser Verbindungen verständlich. Die Bandabstände isotyper Verbindungen verlagern sich mit abnehmender Polarisierbarkeit des Indiumbindungspartners zu höheren Energiewerten. Messungen am InSeBr zeigen bei Verminderung der Temperatur eine Gelbverschiebung und bei erhöhtem Druck eine Rotverschiebung der Absorptionskante. Dieses Verhalten und die Lage der Bandlücken kennzeichnen die Indiumchalkogenidhalogenide als halbleitende Materialien.

Unter Kenntnis der Strukturen der Randphasen der untersuchten Phasendiagramme InX_3-In_2Y_3 (X=Cl,Br,I;Y=Se,Te) und ihrer intermediären Verbindungen InYX läßt sich die Mischkristallbildung sowohl der Indiumchalkogenide als auch der ternären Phasen erklären. Als eine Voraussetzung für eine partielle Mischkristallbildung zweier Phasen kann eine gewisse Strukturverwandtschaft zwischen ihnen angesehen werden. In den Phasenbeziehungen der Systeme $InCl_3$-In_2Se_3 und $InBr_3$-In_2Se_3 zeigen die beiden ternären Phasen und In_2Se_3 eine Phasenbreite in den halogenreichen Bereich der Systeme. Den Strukturen von $InCl_3$, $InBr_3$, InSeCl und InSeBr ist die oktaedrische Koordination des Indiums und die Bildung eines

Schichtengitters gemeinsam. ß-In_2Se_3 weist ebenfalls oktaedrisch koordiniertes Indium auf, baut aber eine dreidimensional verbrückte Defektstruktur auf. Es ist anzunehmen, daß die Phasenbreite von InSeCl und InSeBr durch ihre Verwandtschaft zu den Strukturen von $InCl_3$ und $InBr_3$ begünstigt wird. Wie die Formel $In_{1-x}Se_{1-4x}Cl/Br_{1+5x}$ zeigt, ist die Mischristallbildung der beiden Phasen mit dem Austausch von Se gegen Cl/Br und der gleichzeitigen Entstehung von Indiumdefekten in der Struktur verbunden. Die statistische Verteilung von Se und Cl/Br läßt ihren Austausch leicht verstehen. Die Ausdehnung der Phasenbreiten in den In_2Se_3-reichen Teil der Systeme würde eine Überbesetzung der Indiumpositionen in den InSeCl/Br Strukturen bedingen. Dies scheint nicht möglich und stimmt auch mit den experimentellen Befunden überein (siehe Abb. 3.4 und 3.5). Die Mischkristallbildung von ß-In_2Se_3 findet ihre Voraussetzung in der Strukturverwandtschaft von InSeCl/InSeBr mit ß-In_2Se_3. Hiermit kann auch die Tatsache in Zusammenhang stehen, daß nicht α-In_2Se_3, sondern ein ß-In_2Se_3 Mischkristallisat bis auf Raumtemperatur mit den ternären Phasen im Gleichgewicht steht. In α-In_2Se_3 liegt Indium im tetraedrischer Koordination vor.

Obwohl im System InI_3-In_2Se_3 die drei Komponenten InI_3, InSeI und α-In_2Se_3 tetraedrisch koordiniertes Indium aufweisen, sind die Strukturunterschiede offensichtlich zu groß, um eine Mischkristallbildung dieser Phasen zu ermöglichen. InI_3 bildet eine Inselstruktur, InSeI enthält Ketten als Bauelemente und α-In_2Se_3 ist $^3_\infty$ verbrückt.

Das Auftreten der Phasenbreiten von α- und ß-In_2Te_3 in den Systemen mit $InCl_3$, $InBr_3$ und InI_3 sind in Analogie zu den Selenidsystemen zu sehen. Die Strukturen von α- und ß-In_2Te_3 sowie α-InTeCl, InTeBr und InTeI enthalten alle Indium mit der Koordinationszahl 4. Die vom Chlorid- zum Iodidsystem zunehmende Ausdehnung des Mischkristallbereiches ist wahr-

scheinlich auf die zunehmende Tellurähnlichkeit der Halogenkomponente in den ternären Phasen zurückzuführen. Die strukturellen Gemeinsamkeiter zwischen den Halogeniden und den ternären Verbindungen sind zu gering, um eine partielle Mischkristallbildung zu bedingen.

Zusammenfassend kann gesagt werden: Die Mischkristallbildung in den Systemen InX_3-In_2Y_3 (X=Cl,Br,I;Y=Se,Te) steht mit der Strukturverwandtschaft der sich im Gleichgewicht befindenden Phasen und mit Struktureigenschaften wie statistische Verteilung von Atomen (InSeCl, InSeBr) oder Auftreten von Defekten in den Strukturen (α/β-In_2Se_3, α/β-In_2Te_3) in Zusammenhang.

Als Ursache für den sprunghaften Anstieg der Schmelzpunkte vom InSeI (499°C) zum InSeBr (626°C) und die weitere Erhöhung zum InSeCl (653°C) hin kann angesehen werden:

a) Die Bindungsverhältnisse im InSeI sind im Gegensatz zum ionisch aufgebauten InSeCl/Br weitgehend kovalent.
b) Der ionische Bindungscharakter nimmt von InSeBr zu InSeCl zu.
c) InSeCl und InSeBr bilden Schichtenstrukturen, während InSeI Ketten als Bauelement enthält.

4. THALLIUMCHALKOGENIDHALOGENIDE TlYX

Es sind eine Reihe unterschiedlicher Chalkogenidhalogenide des Thalliums berichtet. Sie gliedern sich bezüglich ihrer Stöchiometrie in fünf Gruppen.

Nach Batsanov & Rigin (1964) erfolgt die Darstellung der Phasen TlYX (Y=S,Se;X=Cl,Br,I) aus der direkten Umsetzung äquimolarer Mengen des entsprechenden Thallium(I)halogenides und des Chalkogens im geschlossenen System. Die benötigten Temperaturen und Reaktionszeiten betragen für die Sulfidhalogenide 180°C und 30 Stunden bzw. 280°C und 40 Stunden für die Selenidhalogenide. Das Einsetzen der Reaktion wird schon bei Raumtemperatur beobachtet. Alle Phasen weisen eine geringe thermische Stabilität auf und zerfallen zwischen 98 und 132°C exotherm in die Ausgangskomponenten. (Der Widerspruch zwischen den genannten Darstellungstemperaturen und der thermischen Stabilität sei hier nur angedeutet. Er erlangt in der weiteren Ausführung noch Bedeutung.) Die elektrische Leitfähigheit und die Bandabstände der Sulfidhalogenide werden von Batsanov et al. (1968) beschrieben. Filatkina & Batsanova (1969) ermitteln für die Struktur der Sulfidhalogenide eine tetragonale Symmetrie. Die stärksten Linien des Pulverdiagramms koinzidieren mit den entsprechenden Linien des PbFCl-Typs (identisch mit dem BiOCl-Typ).

Durch die Umsetzung von Se_2Br_2 mit Thallium im geschlossenen System bei 180°C und 140 Stunden erhalten Batsanov & Rigin (1966) eine zusätzliche TlSeBr-Phase. Sie schmilzt bei 112°C. Infrarotspektroskopische Befunde der Autoren zeigen eine Tl-Se-Br Struktur. Die Struktur der oben genannten Phase wird von ihnen mit Se=Tl-Br beschrieben.

Thalliumtelluridhalogenide sind nicht bekannt. Hiermit im Einklang sind Untersuchungen von Afinogenov & Khaustova (1970), die im System TlCl-Te keine Verbindungsbildung berichten. Eine Übersicht weiterer, von der Stöchiometrie 1:1:1 abweichender Thalliumchalkogenidhalogenide TlYX ist in Tab. 4.1 gegeben.

Zusammenfassend läßt sich an dieser Stelle sagen: Trotz einer Fülle von Informationen über die Darstellung und Eigenschaften der Chalkogenidhalogenide des Thalliums sind fast alle diese Verbindungen unter festkörperchemischen Aspekten unzureichend charakterisiert. Insbesondere ist von keiner der Phasen die Struktur bekannt.

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen an III-VI-VII-Verbindungen der Stöchiometrie III:VI:VII=1:1:1 war daher die Darstellung, die optimierte Kristallzucht und insbesondere die strukturelle Charakterisierung der entsprechenden Thalliumphasen von Interesse. Zur Klärung dieser Fragestellungen bot sich in Anlehnung an die Ergebnisse von Batsanov & Rigin (1964) an, die Phasenbeziehungen in den Systemen TlX-Y (X=Cl,Br,I;Y=S,Se,Te) zu untersuchen. Die von Afinogenov & Khaustova (1970) beschriebene Nichtexistenz von TlTeCl im Phasendiagramm TlCl-Te ließ diese Untersuchungen unter dem Gesichtspunkt der Möglichkeit einer vergleichenden Betrachtung bezüglich der Existenz, der thermischen und thermodynamischen Stabilität der Thalliumchalkogenidhalogenide als besonders lohnend erscheinen.

Tab. 4.1 Literaturübersicht zu Thalliumchalkogenidhalogeniden mit von TlYX abweichender Zusammensetzung (Y=Chalkogen, X=Halogen)

Phase	Darstellung	Charakterisierung	Literatur
Tl_2SBr_4 Tl_2SI_4 Tl_2SeBr_4 Tl_2SeI_4	$Tl_2Y + X_2$	Pulverdiagramm	Batsanov & Petrova (1961)
Tl_4SeCl_6	$TlX + YX_4$	System $TlCl-SeCl_4$	Afinogenov & Korneeva (1975)
		IR, Raman	Brinkmann & Gerding (1971)
Tl_2TeCl_6		System $TlCl-TeCl_4$	Safonov et al. (1970)
		System $TlCl-TeCl_4$	Afinogenov & Khaustova (1970)
		Raman	Petrov et al. (1974)
Tl_2TeBr_6		Pulverdiagramm	Dobrowolski et al. (1971)
		System $TlBr-TeBr_4$	Safonov et al. (1973)
		Raman	Petrov et al. (1974)
Tl_2TeI_6		System $TlI-TeI_4$	Safonov & Lemeshko (1973)
Tl_4SCl_4 Tl_4SeCl_4	thermischer Abbau von TlYCl	Pulverdiagramm	Rigin & Batsanov (1965)
Tl_6SeCl_{10}	$TlCl + SeCl_4$	System $TlCl-SeCl_4$	Afinogenov & Korneeva (1974)

4.1 Phasenbeziehungen in den Systemen TlX-Y (X=Cl,Br,I;Y=S,Se,Te)

Die Herkunft und Reinheitskontrolle der benötigten Ausgangskomponenten sei im folgenden genannt:

TlCl: Ventron, 99.99%; Schmp.:432°C, Cubicciotti (1964a) 430.8±0.5°C. Das Röntgenpulverdiagramm weist gute Übereinstimmung mit den von Swanson et al. (1955a) ermittelten Werten auf.

TlBr: Ventron, 99.99%; Schmp.:461°C, Cubicciotti (1964b) 460.0±0.5°C. Das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchungen am Pulver von Swanson et al. (1957) wird bestätigt.

TlI: Ventron, 99.99%; Schmp.:441°, α-ß Phasenumwandlung: 180°C, Cubicciotti (1965): 441.6±0.5°C/ 178±1°C. Das Röntgenpulverdiagramm stimmt mit den Ergebnissen von Swanson et al. (1955a) überein. Die Temperatur der α-ß Phasenumwandlung ist einer DTA Messung an einem zusammengeschmolzenen Produkt entnommen. Der entsprechende Wert, gemessen an einem gepulverten Material, liegt um ca. 9°C höher. Dieses Ergebnis ist typisch für fest-fest Umwandlungen (Kniep 1981) und läßt sich mit einem bedeutend schlechteren Wärmetransport in einem Pulver und der damit verbundenen Überhitzungsgefahr erklären.

S: Riedel-de Haen, chem. rein; Schmp.:119°C, α-ß Phasenumwandlung: 101°C. Der aus gängigen Lehrbüchern bekannte Wert der α-ß Phasenumwandlung von 95.5°C konnte nicht bestätigt werden. Selbst zusammengeschmolzene Schwefelproben, die 12 Tage lang bei

80°C getempert wurden, zeigten die Phasenumwandlung bei 101°C. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit thermoanalytischen Untersuchungen von Currell et al. (1975) (100°C) und Moh (1969) (102°C). Der Schmelzpunkt des Schwefel wird bei den genannten Autoren mit 119°C angegeben. Das Röntgenpulverdiagramm koinzidiert mit dem von Abrahams (1955).

Se: Ventron, 99.999%; Schmp.: 223°C, Kniep et al. (1979): 223°C. Das Pulverdiagramm ist identisch mit dem von Swanson et al. (1955b).

Te: Ventron, 99.999%; Schmp.: 453°C, Kniep et al. (1979): 453°C. Das Röntgenpulverdiagramm bestätigt die Werte von Swanson & Tatge (1953).

Für DTA und Röntgenuntersuchungen wurden definierte, mechanisch homogenisierte Mischungen der jeweiligen Ausgangskomponenten in Duranampullen am Vakuum (0.01 mbar) unter gleichzeitiger Kühlung mit flüssigem Stickstoff abgeschmolzen. Alle Proben wurden bei 80°C 27 bis 45 Tage lang im gepulverten, nicht aufgeschmolzenen Zustand getempert. Damit lag die Anlaßtemperatur deutlich unterhalb der von Batsanov & Rigin (1964) beschriebenen Zersetzungstemperatur der ternären Verbindungen, erfüllte aber gleichzeitig die von den Autoren genannten Bildungsbedingungen (siehe Kap. 4). Der übliche Homogenisierungsprozeß, Aufschmelzen und anschließendes Abschrekken auf fl. N_2-Temperatur, erfolgte nicht, da Voruntersuchungen die Nichtmischbarkeit der Ausgangskomponenten im flüssigen Zustand und eine damit verbundene Separierung in zwei Phasen zeigten. Die daraus resultierende kleine Phasengrenzfläche bildet eine ausgesprochen schlechte Voraussetzung zur Abreaktion der Ausgangsverbindungen und Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts.

Die thermoanalytischen und röntgenographischen Untersuchungen erfolgten wie in Kap. 2.1 beschrieben. Eine Ausnahme hiervon bildeten nur die DTA Messungen an dem System TlX-Te (X=Cl,Br,I). Hier wurde zur Erhöhung des Auflösungsvermögens zwischen 400°C und 500°C eine Aufheizrate von 50°/Std. verwendet.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an den Systemen TlX-Y (X=Cl,Br,I;Y=S,Se,Te) sind in den Abb. 4.1-4.9 dargestellt. Die Werte der α-β Phasenumwandlung von S und TlI sind Messungen an schon einmal aufgeschmolzenen Proben entnommen. Die entsprechenden Meßergebnisse an den genannten Pulverproben sind jeweils um mehrere °C zu höheren Werten verschoben. Dieses Phänomen ist wie bereits beschrieben auch bei den Reinkomponenten beobachtet worden. Die bei ca. 170°C in den Schwefelsystemen gemessene λ - μ Umwandlung von Schwefel (Polymerisation von S_8) ist als Umwandlung einer flüssigen Phase nicht in die Phasendiagramme aufgenommen.

Die Systeme TlX-Y (X=Cl,Br,I;Y=S,Se,Te) weisen analoge Phasenbeziehungen auf. Röntgenpulveruntersuchungen zeigen die Systeme als quasibinären Schnitt des jeweiligen ternären Systems. Die Phasenbeziehungen sind eutektischer Natur mit einer nahezu vollständigen Entmischung der Randkomponenten im flüssigen Zustand. Die monotektische Temperatur liegt bis zu 5°C unterhalb des Schmelzpunktes der jeweils höher schmelzenden Randkomponente. Bis zu 4°C unterhalb des Schmelzpunktes der niedriger schmelzenden Randkomponente befindet sich die eutektische Temperatur. Die Tatsache, daß sich die eutektische und die monotektische Temperatur nur geringfügig oder gar nicht von den Schmelzpunkten der jeweiligen Ausgangskomponente unterscheiden, lassen sich die eutektischen und monotektischen Zusammensetzungen mit ca. 1 Mol% bzw. 99 Mol% Chalkogen angeben. Gleichzeitig spricht der Befund der in mehreren Fällen erniedrigten eutektischen und monotektischen

Temperaturen gegen das Modell einer vollständigen Entmischung der Randphasen oberhalb der Monotektikalen. Läge dieser Fall vor, so müßten die entsprechenden Temperaturen mit den jeweiligen Schmelzpunkten der Randphasen übereinstimmen. Die Entmischung der flüssigen Phase oberhalb der Monotektikalen wurde in allen Systemen visuell beobachtet. Die obere Grenze der Mischungslücken konnte nicht ermittelt werden. Vereinzelte Beobachtungen (DTA, visuell) an den Systemen zeigten die Proben bis zu 800^{o}C im entmischten Zustand.

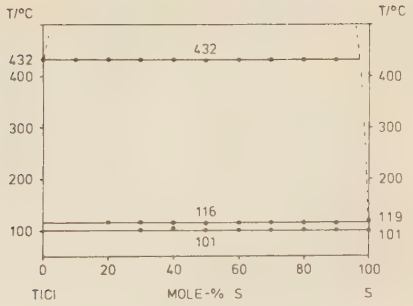


Abb. 4.1
Das Phasendiagramm
TlCl-S

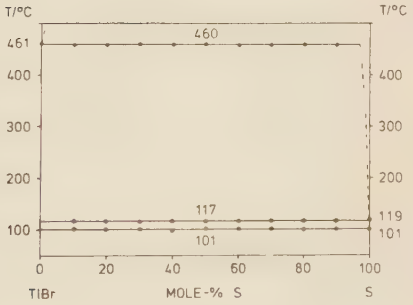


Abb. 4.2
Das Phasendiagramm
TlBr-S

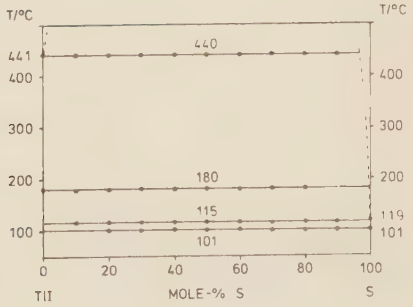


Abb. 4.3
Das Phasendiagramm
TlI-S

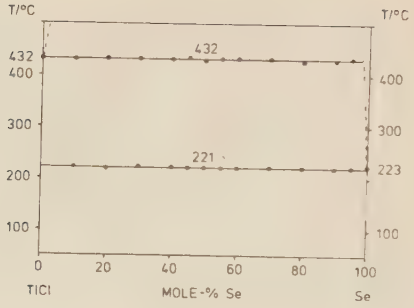


Abb. 4.4
Das Phasendiagramm
TlCl-Se

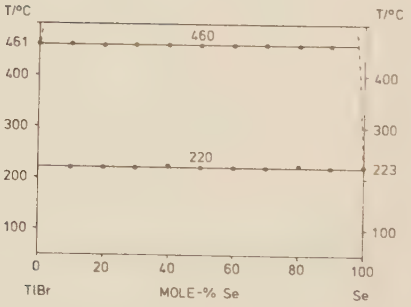


Abb. 4.5
Das Phasendiagramm
TlBr-Se

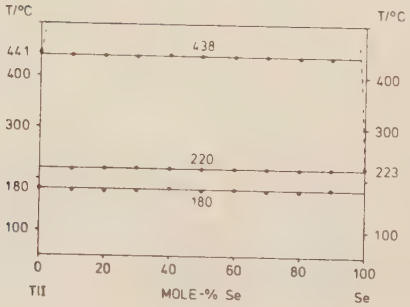


Abb. 4.6
Das Phasendiagramm
TlI-Se

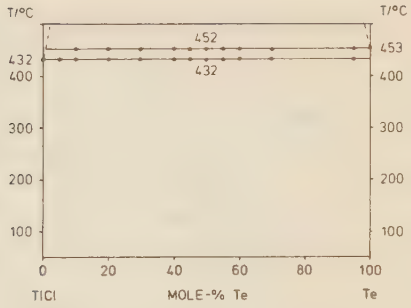


Abb. 4.7
Das Phasendiagramm
TlCl-Te

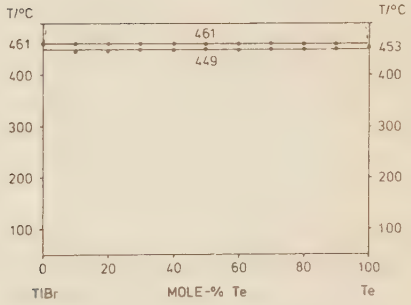


Abb. 4.8
Das Phasendiagramm
TlBr-Te

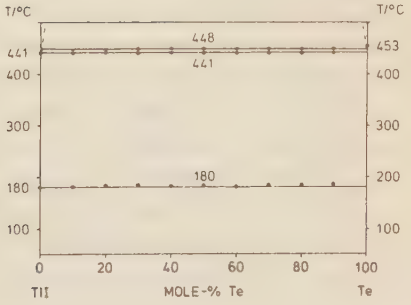


Abb. 4.9
Das Phasendiagramm
TlI-Te

4.2 Zusammenfassende Betrachtung

Zitat aus Compreh. Inorg. Chem. Vol I:
"Thallium chalkogenohalides, TlChX (Ch=S,Se;X=Cl,Br,I), can be prepared by reacting the thallium(I) halide with S or Se in a sealed tube at 180°C (30 hr). They can be purified by zone refining. They are insoluble in water and organic solvents and decompose with alkalis and hot oxidizing acids."

Die vorliegenden Untersuchungen an den Systemen TlX-Y (X= CL,Br,I;Y=S,Se,Te) belegen eindeutig die Nichtexistenz der jeweiligen ternären Verbindung TlYX unter Gleichgewichtsbedingungen. Die Ergebnisse von Afinogenov & Khaustova (1970) bezüglich des Systems TlCl-Te werden damit bestätigt. Hinsichtlich der Sulfid- und Selenidhalogenide steht der Befund der Nichtexistenz der ternären Verbindungen in Widerspruch zu der Arbeit von Batsanov & Rigin (1964). Ein Vergleich mit den hier dargelegten Untersuchungen führt zur Klärung dieser Diskrepanz.

Nach Batsanov & Rigin (1964) erfolgt die Darstellung von TlYX aus TlX + Y bei 180°C/30 Std. (Y=S) und 280°C/40 Std. (Y=Se) mit anschließender Abkühlung des Systems auf Raumtemperatur. Als "bester Beweis" für die Existenz der ternären Verbindung werden DTA Messungen angeführt (Abb. 4.10). Allen Messungen sind ein exothermer Effekt zwischen 98°C und 132°C und zwei nachgelagerte endotherme Effekte gemeinsam. (Der zusätzliche endotherme Effekt der Iodidphasen bei 168°C wird später angesprochen.) Die Interpretation von Batsanov & Rigin (1964) lautet wie folgt: Die ternäre Phase zerfällt exotherm in die beiden Ausgangskomponenten TlX+Y, deren Schmelzpunkte anschließend gemessen werden. Der Widerspruch zwischen dem thermischen Zerfall der ternären Phasen (98-132°C) und den Darstellungstemperaturen (180 bzw. 280°C) wird damit erklärt, daß die verwendeten Temperaturen zum

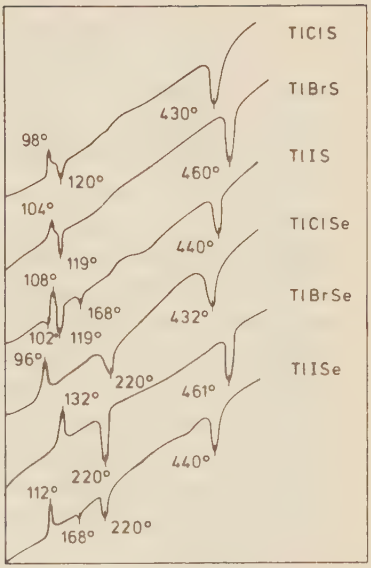


Abb. 4.10
DTA-Messungen der Thalliumchalkogenidhalogenide nach Batsanov & Rigin (1964)

Aufschmelzen des Chalkogens und seiner gleichmäßigen Verteilung in der Probe dienen, die Bildung der ternären Verbindung aber erst beim Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgt. Hiermit in Zusammenhang steht die Beobachtung der Autoren, daß die Bildung von TlXY schon beim Zusammenmengen der Ausgangskomponenten bei Raumtemperatur einsetzt. Dazu folgendes: Im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an dem System TlX-Y wurden Proben (50 Mol% Y u.a.) in der von Batsanov & Rigin (1964) beschriebenen Weise behandelt und DTA Messungen unterworfen. Ergebnis: Bei den Thalliumselenidhalogeniden werden die DTA Messungen der Autoren bestätigt. Tatsächlich aber ist der den Schmelzpunkten der Ausgangskomponenten vorgelagerte exotherme Effekt eine selenspezifische Eigenschaft. Beim Abschrecken oder langsamen Abkühlen ($3^{o}C$/Std.) einer Selenschmelze auf Raumtemperatur erstarrt das Element als Glas. In der Aufheizphase beobach-

tet man in DTA bei ca. 48°C die endotherme Erweichung des Glases und in Abhängigkeit von der Aufheizrate oberhalb 100°C die exotherme Glas-Kristallinumwandlung (Kniep et al. 1979). Nachgelagert ist der Schmelzpunkt des Selen (endotherm). Ungetemperte oder einmal aufgeschmolzene Mischungen aus TlY+Se(Glas) zeigten in DTA das gleiche Ergebnis. Das Anlassen der Proben bei 80°C für mehrere Tage verursacht die Rekristallisation des Selen, sodaß in DTA nur noch die randkomponentenspezifischen Effekte gemessen werden (siehe Abb. 4.4-4.6). Im Falle der Thalliumsulfidhalogenide zeigen nach Batsanov & Rigin (1964) behandelte Proben keinen exothermen Effekt im Bereich von 100°C. Es werden ausschließlich die Schwefel- und TlX-spezifischen Effekte gemessen (siehe Abb. 4.1-4.3). In diesem Zusammenhang ist unverständlich, daß Batsanov & Rigin (1964) die für den Schwefel charakteristische $\lambda - \mu$ Umwandlung (Polymerisation von S_8) bei ca. 170°C nicht gemessen haben (siehe Abb. 4.10). Ein Zitat belegt, daß den Autoren auch die $\alpha - \beta$ Umwandlung von TlI nicht bekannt war: "Im Falle der Schwefel- und Seleniodide des Thalliums ist noch ein weiterer Endo-Effekt (bei 168°C), dessen Natur bis jetzt unklar ist."

Die Reinheit der ternären Verbindungen wird von Batsanov & Rigin (1964) mittels Röntgenpulveruntersuchungen ermittelt. Der Vergleich der Pulverdiagramme dieser Verbindungen mit denen der Ausgangsverbindungen zeigt deren "völlige Abwesenheit, selbst in Form von Verunreinigungen". Hierzu sei in Abb. 4.11 exemplarisch das Röntgenpulverdiagramm von TlSeCl mit dem von TlCl nach Swanson et al. (1955a) dargestellt. Der Vergleich zeigt abgesehen von den optisch geschätzten Intensitäten bezüglich der Lage der Linien eine gute Übereinstimmung der Pulverdiagramme. Die einzige zusätzliche Linie bei Θ=14.89° ist die stärkste Linie vom Selen. Die nahezu vollständige Abwesenheit des Selen in den TlSeCl-Spektren ist in Einklang mit den bisherigen Betrachtungen. Die Proben enthalten aufgrund ihrer Behandlung Selen größtenteils als Glas.

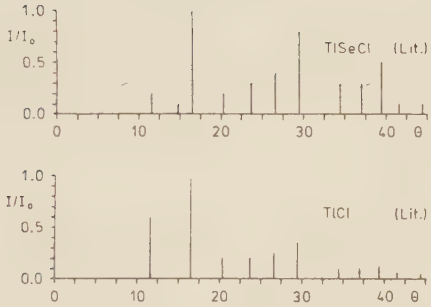


Abb. 4.11 Die Pulverdiagramme von TlSeCl nach Batsanov & Rigin (1964) und TlCl nach Swanson et al. (1955a)

Die Dichteangaben der Thalliumselenidhalogenide (Batsanov & Rigin 1964) weisen sehr gute Übereinstimmung mit berechneten Dichten von Mischungen aus TlX und Se im Verhältnis 50:50 Mol% auf.

Analytische Untersuchungen an den ternären Phasen ermitteln nur den Thalliumgehalt (Batsanov & Rigin 1964). Identische Ergebnisse erhält man auch aus analytischen Untersuchungen an homogenisierten, nicht abreagierten Ausgangskomponenten.

Die von Filatkina & Batsanova (1969) vermutete Verwandtschaft der Thalliumsulfidhalogenide zum PbFCl-Typ erlaubt unter Berücksichtigung der beschriebenen Gittermetrik Dichten zwischen 2.77 Mg/m^3 (TlSI) und 3.84 Mg/m^3 (TlSCl). Die von Batsanov & Rigin berichteten Dichten liegen dagegen zwischen 5.379 Mg/m^3 (TlSCl) und 5.852 Mg/m^3 (TlSBr).

Die in der Literatur (Compreh. Inorg. Chem. Vol I) beschriebene Reinigungsmöglichkeit der Thalliumchalkogenidhalogenide per Zonenschmelzverfahren beruht höchstwahrscheinlich auf einem Mißverständnis. Batsanov et al. (1968) berichten Ei-

genschaften von ternären Thalliumverbindungen, u.a. auch von den Thalliumsulfidhalogeniden. Es wird erwähnt, daß nicht unter Zersetzung schmelzende Verbindungen mit Zonenschmelzverfahren gereinigt wurden. Hiervon sind natürlich nach Batsanov & Rigin (1964) die Thalliumsulfidhalogenide ausgeklammert.

Zusammenfassend ist zu sagen: Die hier dargelegte Betrachtung der Ergebnisse von Batsanov & Rigin läßt die Behauptung der Existenz der ternären Phasen nicht aufrechterhalten. Im Zusammenhang mit den vorliegenden Untersuchungen läßt sich eindeutig feststellen, daß die ternären Phasen TlYX (Y=S,Se; X=Cl,Br,I) nicht thermodynamisch stabile Phasen der Schnitte TlX-Y sind und auch nicht unter den beschriebenen Bedingungen aus diesen Verbindungen darstellbar sind. Dieser Sachverhalt schließt nicht die Möglichkeit aus, auf einem anderen Weg die Phasen metastabil zu erhalten. Hier würden sich andere Ausgangssubstanzen und Bildungsbedingungen (z.B. Hydrothermalsynthese etc.) anbieten. Derartige Untersuchungen wurden in der vorliegenden Arbeit nicht vorgenommen.

5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In der vorliegenden Arbeit wurden die Phasenbeziehungen der Systeme GaX_3-Ga_2Y_3, InX_3-In_2Y_3 (X=Cl,Br,I;Y=Se,Te) und TlX-Y (X=Cl,Br,I;Y=S,Se,Te) untersucht. Sowohl in den Gallium- als auch in den Indiumsystemen existiert jeweils eine inkongruent schmelzende Phase Ga/InYX. Hingegen zeigen die Untersuchungen an den Thalliumsystemen, daß die entsprechenden Thalliumchalkogenidhalogenide unter Gleichgewichtsbedingungen nicht existieren. Als Ursache dafür kann die Instabilität von Thallium(III+) angesehen werden.

Die Kristallzucht der Gallium- und Indiumchalkogenidhalogenide gelingt durch Anlassen äquimolarer Gemische der oben genannten Randkomponenten oder aus der Schmelze nach dem Bridgman-Verfahren. Die so hergestellten Kristalle erreichen Größen bis zu 1 cm.

Aufgrund kristallspezifischer Eigenschaften der Galliumchalkogenidhalogenide konnte bisher lediglich die Strukturaufklärung der isotypen Phasen GaTeCl und GaTeBr vorgenommen werden. Bezüglich der Ga-Te Verbrückung zeigt dieser neue Strukturtyp den vom schwarzen Phosphor her bekannten Aufbau. Auf der Basis der Strukturbeziehung Zinkblende/Wurtzit läßt sich eine direkte Verwandtschaft zum GaOCl-Typ beschreiben. Nach den Strukturanalysen von InSBr, InSeCl, InSeBr, InTeBr und den röntgenographischen Untersuchungen an InSI und ß- InTeCl kann nunmehr die Struktursystematik der Indiumchalkogenidhalogenide als geklärt angesehen werden. Die Strukturen gliedern sich in vier unterschiedliche Typen, die bezüglich iher Bauelemente und deren Verknüpfung eine Reihe von Gemeinsamkeiten zeigen. Besonders interessant ist der InTeBr-Typ. Er kann unter Kenntnis der Strukturzusammenhänge zwischen α-BeO und ß-BeO als "Hochtemperaturmodifikation" des GaOCl-Typs betrachtet werden.

Erste optische Untersuchungen zeigen die Indiumchalkogenidhalogenide als Verbindungshalbleiter, wie aufgrund der Mooser-Pearson Beziehung zu erwarten war.

Folgende struktur- und festkörperchemische Untersuchungen können weitere Beiträge zur Chemie der III-VI-VII Verbindungen liefern:

a) Ermittlung der Phasengleichgewichte in den Sulfidsystemen GaX_3-Ga_2S_3 bzw. InX_3-In_2S_3.
b) strukturelle Charakterisierung der nicht GaTeCl-isotypen Galliumchalkogenidhalogenide. Voraussetzung dafür wäre die Züchtung geeigneten Kristallmaterials.
c) Kristallzucht der Phase $InTeBr_x$ mit einem für die Röntgenstrukturanalyse brauchbaren Habitus. In Anlehnung an die Zusammensetzung dieser Phase kann die Strukturanalytische Untersuchung weiterer, von der Zusammensetzung 1:1:1 abweichender III-Chalkogenidhalogenide ins Auge gefasst werden. Diese Substanzen scheinen insofern interessant, da in ihren Strukturen gemischtwertige III-Elemente auftreten können.
d) Charakterisierung entsprechender Aluminiumchalkogenidhalogenide.

Weiterhin erweist sich die Untersuchung analoger IIIB- und VIIIB-Chalkogenidhalogenide als lohnend, wie eine erste Literaturrecherche zeigt. Zusätzlich zu den bereits vorgesehenen optischen Untersuchungen an den in dieser Arbeit beschriebenen Galliumchalkogenidhalogeniden GaYX scheinen weitere festkörperphysikalische Untersuchungen der III-VI-VII Phasen von Interesse, da es sich bei den Gallium- und insbesondere bei den Indiumchalkogenidhalogeniden um eine festkörper- und strukturchemisch gut bekannte Stoffklasse handelt. Die beschriebenen Isotypiebeziehungen lassen Mischkristallbildung zwischen verschiedenen Phasen erwarten und geben damit die Möglichkeit, ihre physikalischen Eigenschaften gezielt zu variieren.

6. ANHANG

6.1 Struktur von $InBr_3$

$InBr_3$ (siehe Kap. 3.1) ist äußerst hygroskopisch, und die farblosen Kristalle besitzen die Tracht einer abgestumpften, sechseckigen Pyramide mit plattigem Habitus. Aufgrund ihrer ausgezeichneten Spaltbarkeit gelang es nicht, einen für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristall zu präparieren. Untersuchungen am Vierkreisdiffraktometer $P2_1$ ließen jedoch die Ermittlung einer Gittermetrik zu: monoklin; a=674(2), b=1163(2), c=670(1) pm, ß=109.2°. Diese Gittermetrik läßt die Verwandtschaft zum YCl_3-Typ erkennen. Ein auf der Basis der genannten Gitterparameter und den Strukturdaten von YCl_3 (Templeton & Carter 1954) berechnetes Pulverdiagramm zeigt gute Übereinstimmung mit dem beobachteten Pulverdiagramm (Abb. 6.1). Somit ist die Isotypiebeziehung zwischen $InBr_3$ und YCl_3 (Strukturbeschreibung: Kap. 3.1) erwiesen.

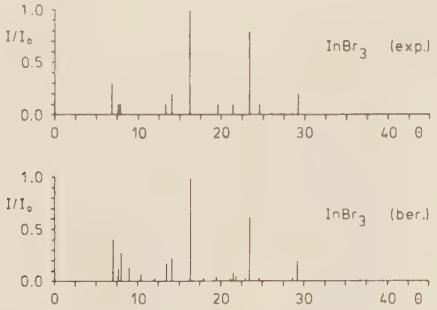


Abb. 6.1 Das beobachtete (exp.) und berechnete (ber.) Pulverdiagramm von $InBr_3$

6.2 Benutzte Rechenprogramme

E-XTL — Structure Determination System-Version of November 1976. Syntex Analytical Instruments, 10040 Bubb Road, Cupertino, Calif. 55014, USA

LAZY PULVERIX — Yvon, K., W.Jeitschko & E.Parthé (1977) A Programme to Calculate X-Ray and Neutron Diffraction Powder Patterns-Version of December 1977. Laboratoire de Cristallographie aux Rayons-X, Universite de Geneve, Geneva, Switzerland

OR TEP II — Johnson, C.K. (1976) A Fortran Thermal-Ellipsoid Programme for Crystal Structure Illustration. ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA

Zur Strukturverfeinerung

Die Güte einer Strukturanalyse ist an der Größe der Standardabweichung der ermittelten Atomparameter zu erkennen. Zusätzliches Kriterium ist der R-Wert. Er zeigt die Übereinstimmung der Meßergebnisse mit dem gewählten Strukturmodell (R und R_W für "beobachtete" und R' und R'_W für alle Reflexe):

$$R = \frac{\sum_{hkl} |F_o(hkl)| - |F_c(hkl)|}{\sum_{hkl} F_o(hkl)}$$

$$R_W = \left[\frac{\sum_{hkl} w(hkl) |F_o(hkl)| - |F_c(hkl)|^2}{\sum_{hkl} w(hkl) F_o(hkl)^2} \right]^{1/2}$$

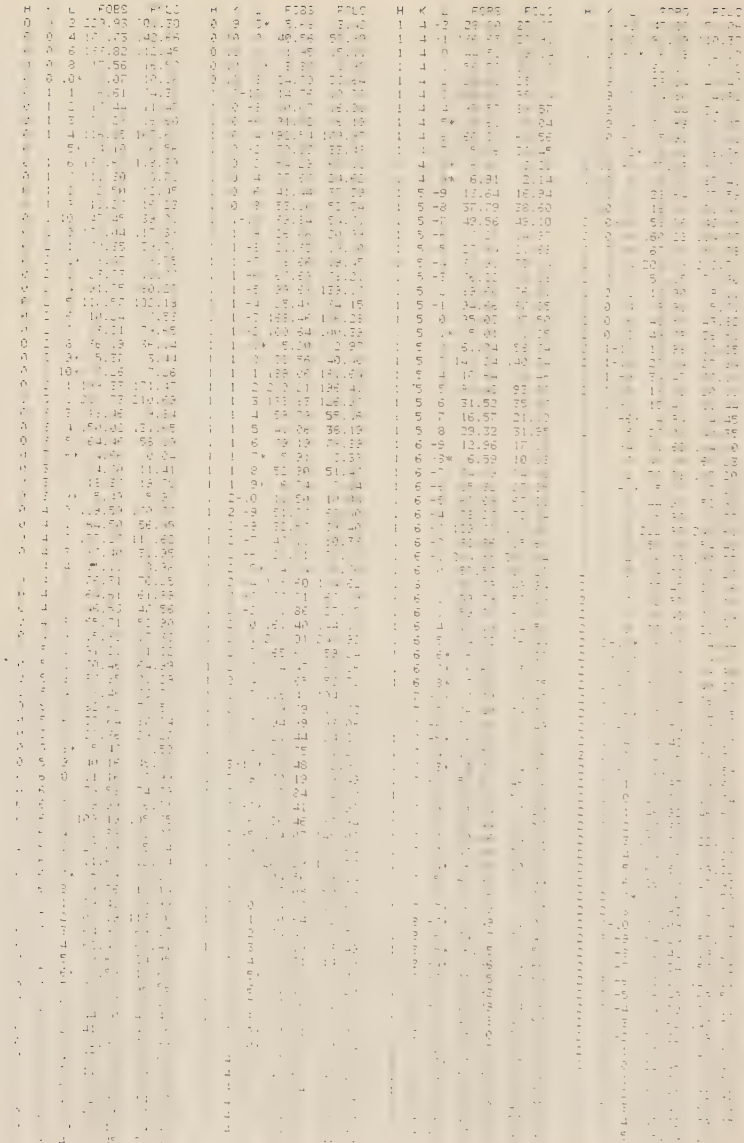
Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors lautet:

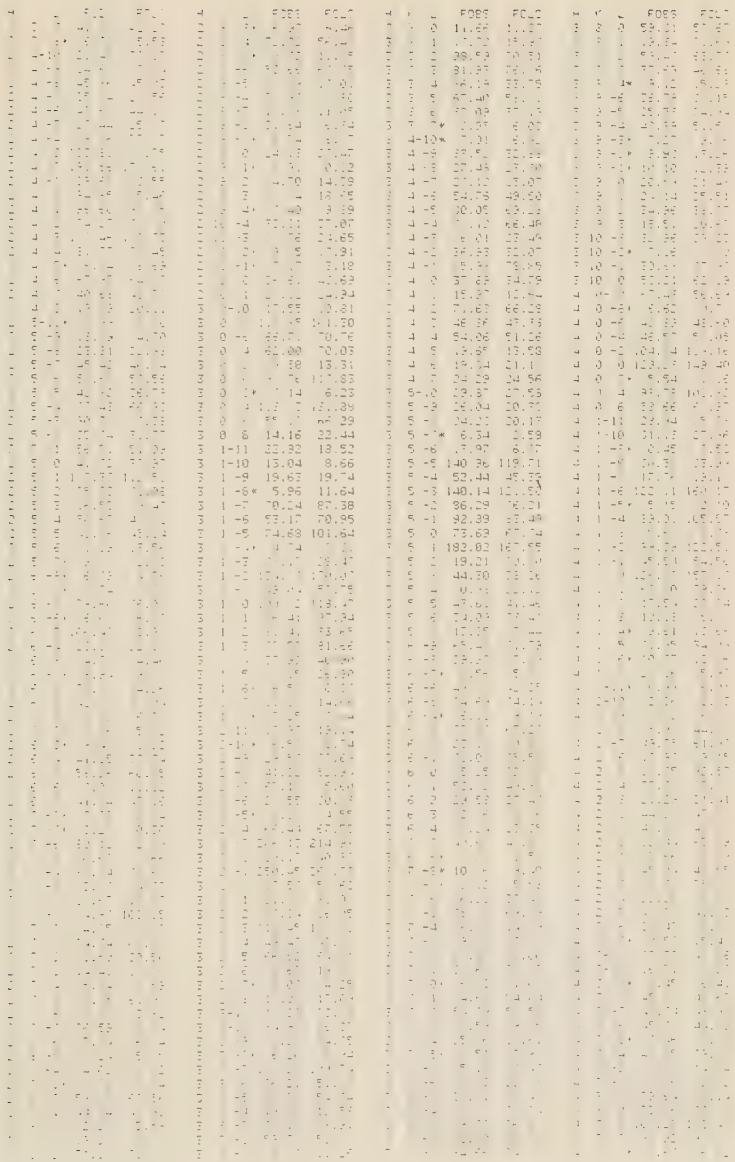
$$-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + 2B_{23}klb^*c^* + \ldots)$$

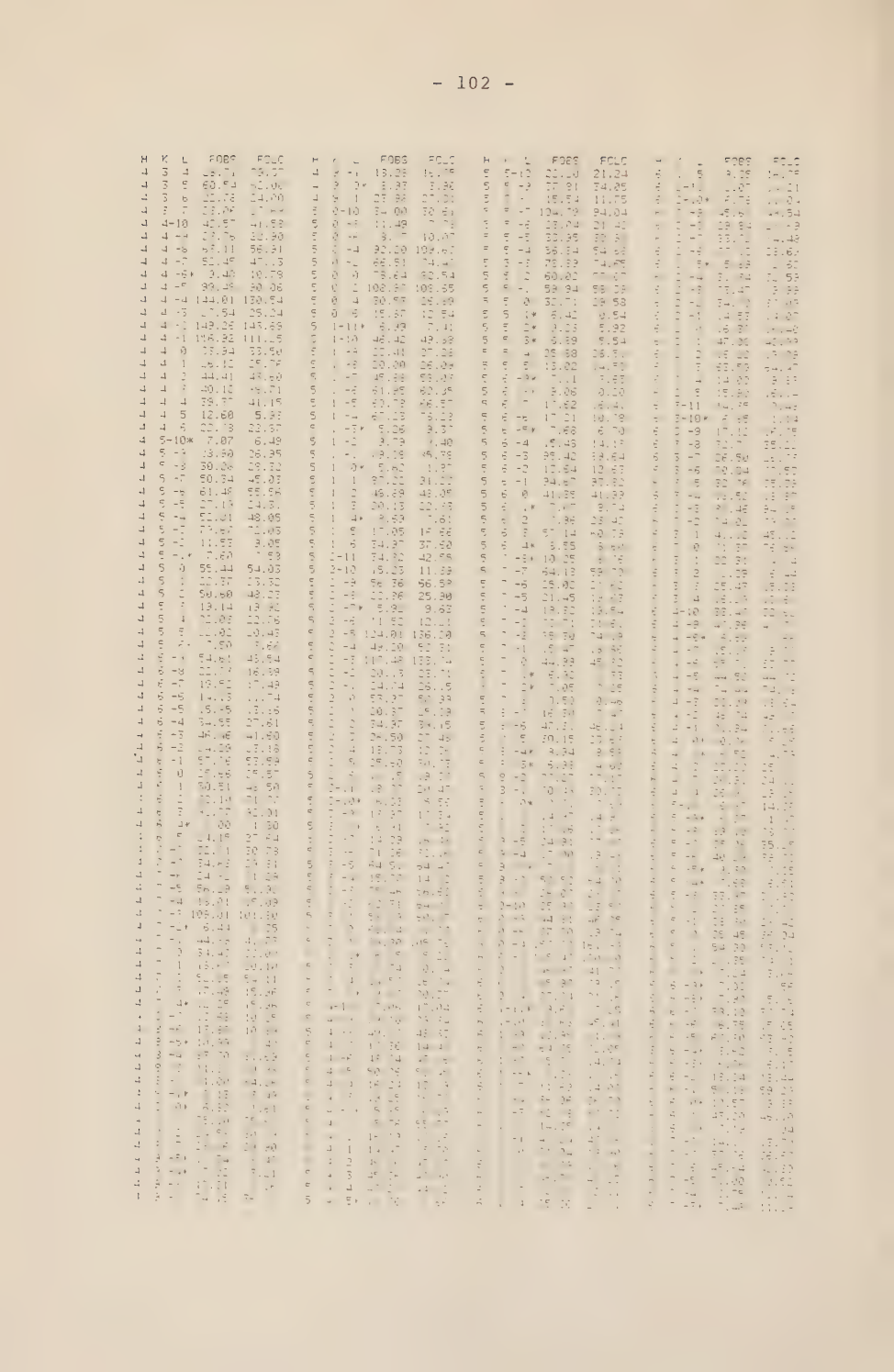
6.3 Strukturfaktortabellen

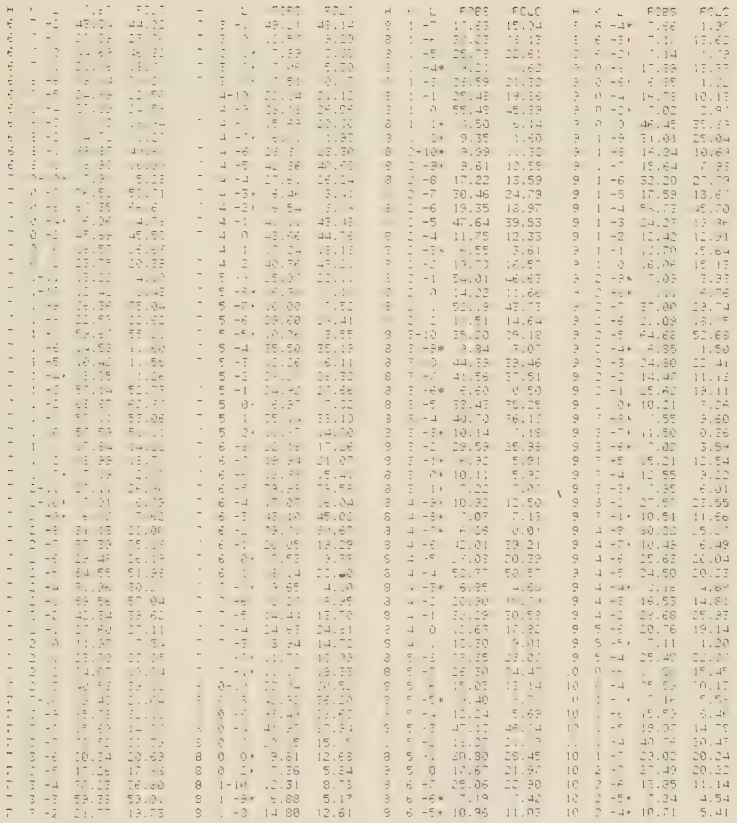
In den folgenden Tabellen sind für jeden Reflex mit den Indizes hkl die beobachteten (FOBS) und die berechneten (FCLS) Strukturamplituden aufgelistet. Als nicht beobachtet eingestufte Reflexe sind mit einem Stern gekennzeichnet.

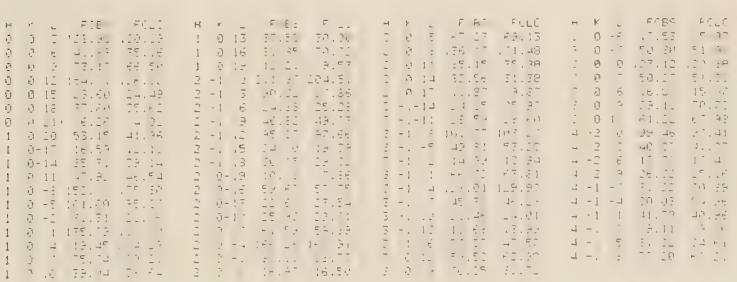
	Seite
InSeBr	99
InTeBr	100-3
InSBr	103
GaTeCl	104-6
InSeCl	106





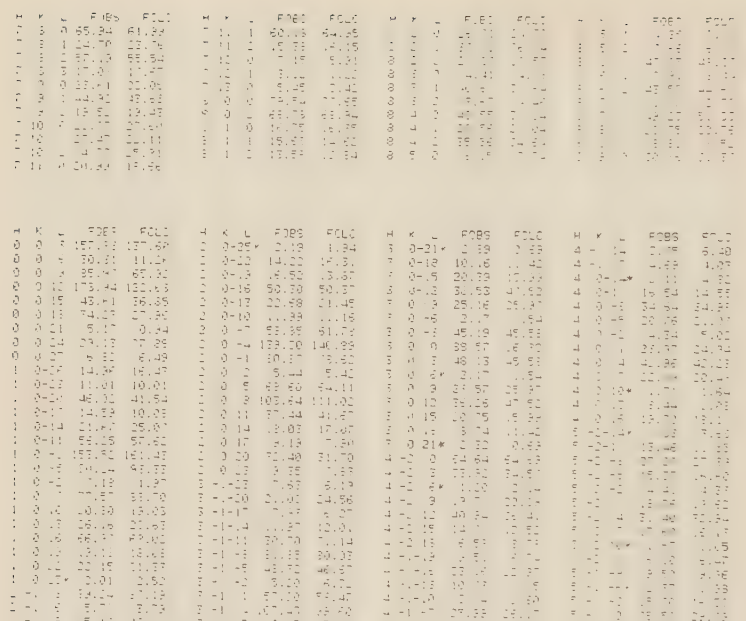






H	K	L	FOBS	FCLC
0	0	2	177.08	269.68
0	0	4	135.94	151.25
0	0	6	80.24	78.95
0	1	1	15.07	7.71
0	1	3	17.65	16.37
0	1	5	17.09	15.64
0	2	0	152.90	118.73
0	2	2	92.59	93.65
0	2	4	62.87	58.73
0	2	6	31.64	33.51
0	3	1	68.24	80.83
0	3	3	53.92	52.11
0	3	5	37.12	33.37
0	4	0	230.55	140.47
0	4	2	108.33	105.34
0	4	4	68.33	65.57
0	4	6	33.65	35.85
0	5	1	28.89	29.16
0	5	3	23.26	22.45
0	5	5	13.33	12.88
0	6	0	153.71	173.09
0	6	2	136.32	144.78
0	6	4	93.12	94.44
0	7	1	177.21	179.37
0	7	3	114.79	119.57
0	7	5	58.32	67.20
0	8	0	140.52	115.70
0	8	2	93.33	90.56
0	8	4	54.34	51.24
0	9	1	69.60	51.37
0	9	3	44.36	42.10
0	9	5	29.24	30.36
0	10	0	86.03	66.75
0	10	2	78.13	98.90
0	10	4	40.70	40.97
0	11	1	105.36	86.59
0	11	3	63.32	61.64
0	11	5	35.97	35.81
0	12	0	126.77	95.00
0	12	2	104.08	80.37
0	12	4	50.97	52.86
0	13	1	148.06	117.55
0	13	3	111.06	91.39
0	14	0	20.06	16.95
0	14	2	15.38	12.77
0	14	4	11.21	7.92
0	15	1	86.62	74.06
0	15	3	57.02	55.17
0	16	0	32.21	24.50
0	16	2	30.74	24.12
0	16	4	22.54	21.24
0	17	1	71.43	57.72
0	17	3	58.70	45.44
0	18	0	8.01	0.90
0	18	2*	4.12	1.27
0	19	1	101.52	85.34
0	19	3	74.03	75.97
0	20	0	29.25	24.31
0	20	2	25.39	22.61
0	21	1	14.39	21.04
1	0	1	100.14	106.76
1	0	3	67.45	67.46
1	0	5	35.66	35.82
1	1	0	67.27	70.04
1	1	2	142.30	120.77
1	1	4	80.42	78.04
1	1	6	44.26	42.84
1	2	1	17.95	16.13
1	2	5	60.52	61.78
1	2	6	8.43	8.22
1	3	0	114.78	114.04
1	3	2	84.02	75.69
1	3	4	46.63	47.54
1	4	1	47.24	47.68
1	4	3	46.32	41.26
1	4	5	26.43	24.47
1	5	0	57.01	59.76
1	5	2	167.1	26.44
1	5	4	82.15	72.75
1	6	1	67.50	70.49
1	6	3	40.32	38.81
1	6	4	40.60	41.22
1	6	5	19.58	18.44

H	K	L	FOBS	FCLC
1	3	6	20.05	20.60
1	4	0	140.45	155.86
1	4	1	6.66	4.44
1	4	2	103.82	113.30
1	4	3	4.89	3.22
1	4	4	59.40	65.18
1	4	5	4.13	1.96
1	4	6	35.58	34.81
1	5	0	96.12	90.19
1	5	1	110.78	120.04
1	5	2	70.17	70.76
1	5	3	88.46	88.64
1	5	4	37.08	40.89
1	5	5	46.86	56.52
1	6	0	81.86	83.23
1	6	1	71.87	70.55
1	6	2	65.68	64.37
1	6	3	51.03	46.87
1	6	4	47.97	38.86
1	6	5	22.12	25.72
1	7	0	72.20	29.58
1	7	1	68.73	84.17
1	7	2	25.80	24.36
1	7	3	63.42	59.83
1	7	4	15.95	15.81
1	7	5	28.69	36.34
1	8	0	134.85	149.81
1	8	1	72.94	74.11
1	8	2	120.87	122.47
1	8	3	55.84	51.17
1	8	4	85.03	78.30
1	8	5	28.00	28.64
1	9	0	30.84	28.07
1	9	1	37.41	34.00
1	9	2	26.03	23.09
1	9	3	27.51	29.08
1	9	4	15.60	14.12
1	9	5	22.55	22.04
1	10	0	12.20	3.65
1	10	1	44.29	39.96
1	10	2	13.46	11.28
1	10	3	26.39	28.07
1	10	4	12.39	12.28
1	10	5	16.26	15.31
1	11	0	57.53	54.35
1	11	1	63.06	64.50
1	11	2	54.5.	49.65
1	11	3	31.06	30.32
1	11	4	20.67	21.57
1	11	5	55.21	54.74
1	12	0	77.64	60.39
1	12	1	8.75	4.77
1	12	2	48.40	53.84
1	12	3*	2.85	3.77
1	12	4	36.29	40.26
1	12	5*	3.04	2.57
1	13	0	65.20	52.57
1	13	1	17.83	12.71
1	13	2	44.57	44.48
1	13	3	13.86	11.08
1	13	4	25.13	28.82
1	14	0	90.56	84.37
1	14	1	40.70	36.91
1	14	2	37.88	34.05
1	14	3	23.62	17.10
1	14	4	20.64	20.11
1	15	0	15.70	17.85
1	15	1	31.26	28.51
1	15	2	17.66	11.11
1	15	3	54.20	50.12
1	16	1	3.90	3.16
1	16	2	20.16	14.44
1	17	1	44.50	36.26
1	[illegible]	[illegible]	19.50	11.98
1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]



6.4 Literaturverzeichnis

Abrahams, S.C. (1955)
Acta Cryst. 8, 661-71
"The Crystal and Molecular Structure of
Orthorhombic Sulfur"

Afinogenov, Yu.P. & Z.N. Khaustova (1970)
Russ. J. Inorg. Chem. 15(2), 305-6
"The $TeCl_4$ + 4 Tl = 4 TlCl + Te System"

Afinogenov, Yu.P. & R.N. Korneeva (1975)
Izvest. Vysshikh. Ucheb. Zavedenii,
Khim. i Khim. Tekhnol. 18(12), 1932-4
"$SeCl_4$ + 4 Tl = 4 TlCl + Se System"

Allred, A.L. & E.G. Rochow (1958)
J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 264-8
"A Scale of Electronegativity Based on Electrostatic Force"

Amma, E.L. & R.E. Rundle (1958)
Annual Meeting of the American Crystallographic
Association, Milwaukee
"The Crystal Structure of Gallium Triiodide"

Atherton, M.J. & J.H. Holloway (1979)
Adv. Inorg. Radiochem. 22, 171-98
"Thio-, Seleno-, and Tellurohalides
of the Transition Metals"

Atroshchenko, L.V., L.P. Gal'chinetskii, V.M. Koshkin
& L.S. Palatnik (1965)
Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater. 1(12), 2140-50
"Stoichiometric Deviations and Dissolution of Impurities
in $B_2^{III}C_3^{VI}$-type Semiconducting Compounds"

Batsanov, S.S. & I. Kh. Petrova (1961)
Izvest. Vysshikh. Ucheb. Zavedenii,
Khim. i Khim. Tekhnol. 4, 349-54
"Interaction of Thallium Sulfide and Thallium Selenide with Halogens II"

Batsanov, S.S. & V.I. Rigin (1964)
Dokl. Akad. Nauk. SSSR 158(6), 1355-7
"Thallium Chalcogenohalides"

Batsanov, S.S. & V.I. Rigin (1966)
Dokl. Akad. Nauk. SSSR 167(1), 89-90
"Isomerism of Thallium Selenobromides"

Batsanov, S.S., V.I.Rigin & S.S. Derbeneva (1968)
Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater. 4(1), 143-4
"Forbidden-Zone Width for Certain Thallium Compounds"

Beister, H.-J. (1981)
Schriftliche Hausarbeit in Rahmen der Ersten Staatsprüfung für das Lehramt, Universität Düsseldorf
"Kristallzucht und optische Eigenschaften von Verbindungen des Typs InYX (X=Se,Te;Y=Cl,Br,I)"

Bradley, A.J. (1935)
Z. Kristallogr. 91, 302-16
"The Crystal Structure of Gallium"

Brinkmann, F.-J. & H. Gerding (1971)
Rev. Chim. Miner. 8(3), 501-4
"Les Structures des composes $TeCl_4 \cdot 2TlCl$, $SeCl_4 \cdot 2TlCl$ et $FeCl_2 \cdot 2AlCl_3$"

Chernykh, S.M., V.V. Safonov, V.I. Ksenzenko,
B.G. Korshunov & P.I. Fedorov (1976)
Russ. J. Inorg. Chem. 21(10), 1590-1
"Reaction in the In_2Te_3-$InCl_3$ and Te-InCl Systems"

Chernykh, S.M. & V.V. Safonov (1978)
Russ. J. Inorg. Chem. 23(3), 465-6
"Reaction in the Te-InI and In_2Te_3-InI_3 Systems"

Chernykh, S.M. & V.V. Safonov (1979)
Russ. J. Inorg. Chem. 24(9), 1383-1385
"The Chlorine-Gallium-Tellurium System"

Compreh. Inorg. Chem. Vol. I (1973)
Pergamon Press, Oxford,New York,Toronto,Sydney,Braunschweig

Corbett, J.D. & R.K. McMullan (1955)
J. Am. Chem. Soc. 77, 4217-19
"The Lower Oxidation States of Gallium
I. The GaI_3-GaI_2-GaI System"

Cubicciotti, D. (1964a)
J. Phys. Chem. 68, 1528-32
"The Vapor Pressure of Liquid Thallous Chloride and the
Partial Pressures of Monomer and Dimer"

Cubicciotti, D. (1964b)
J. Phys. Chem. 68, 3835-39
"Thermodynamics of Vaporization of Liquid Thallous Bromide
and its Gaseous Dimerization"

Cubicciotti, D. (1965)
J. Phys. Chem. 69, 1410-12
"Thermodynamics of Vaporization of Liquid Thallous Iodide"

Currell, B.R., A.J. Williams, A.J. Mooney & B.J. Nash (1975)
Advances in Chemistry Series 140, 1-17
"Plasticization of Sulfur"

Dieleman, J. & A.R.C. Engelfriet (1971)
J. Less Common Metals 25(2), 231-3
"The Phase Diagram of the System $Ga_{1-x}Se_x$ for $0.5 \leq x \leq 0.6$ and $300K \leq T \leq 1500K$"

Dobrowolski,J., J. Prejzner & T. Skorzynska (1961)
Roczniki Chem. 35, 37-45
"Attempts to Isolate Crystalline Hexabromotelluric Acid. Synthesis and Properties of its Thallous Salt"

Dudareva, A.G., Yu.E. Bogatov, E.V. Galenko, A.K. Molodkin & V.Ya. Lityagov (1975)
Russ. J. Inorg. Chem. 20(10), 1586-7
"The $InBr_3$-$AlBr_3$, $InBr_3$-$SnBr_2$, and $InBr_3$-$TeBr_4$ Systems"

Dudareva, A.G., A.K. Molodkin, Ezzakiel Wipe Nava & Mohammed Rabbani (1977)
Zh. Neorg. Khim. 22(8), 1252-3
"The $GaCl_3$-GaI_3 and $GaBr_3$-GaI_3 Systems"

Fedorov, P.I. & V.N. Fadeev (1964)
Russ. J. Inorg. Chem. 9(2), 207-9
"Equilibrium Diagram of the In-$InCl_3$ System"

Fedorov, P.I. & L.P. Khagleeva (1966)
Russ. J. Inorg. Chem. 11(9), 1166-7
The $GaCl_3$-$SeCl_4$ and $GaCl_3$-$TeCl_4$ Systems"

Fedorov, P.I., G.A. Kot & L.L. Nikol'skaya (1967)
Russ. J. Inorg. Chem. 12(11), 1678-9
"Interaction of Gallium(III) Iodide with the Iodide of Tervalent and Quadrivalent Elements"

Fedorov, P.I. & N.I. Il'ina (1969)
Russ. J. Inorg. Chem. 14(5), 751-2
"Binary Systems of Indium(III)Chloride with Calcium, Manganese(II), and Tellurium(IV) Chlorides"

Fedorov, P.I., V.M. Khazan, N.I. Evdokimova & L.G. Nosova (1971)
Uch. Zap., Mosk. Inst. Tonkoi Khim. Tekhnol. 1(3), 95-9
"Reactions in Systems Consisting of Indium Triiodide with Iodides of Manganese, Tin(VI), and Tellurium(IV)"

Fenner, J., A. Rabenau & G. Trageser (1980)
Adv. Inorg. Radiochem. 23, 329-425
"Solid-State Chemistry of Thio-, Seleno-, and Telluro-halides of Representative and Transition Elements"

Filatkina, V.S. & S.S. Batsanova (1969)
Russ. J. Inorg. Chem. 14(8), 1204-5
"Determination of the Unit Cell Parameters of Thallium Sulphide Halides"

Forrester, J.D., A. Zalkin & D.H. Templeton (1964)
Inorg. Chem. 3(1), 63-7
"Crystal and Molecular Structure of Indium(III) Iodide (In_2I_6)"

Forsberg, H.-E. (1956)
Acta. Chem. Scand. 10, 1287-97
"The Crystal Structure of Indium Oxide Chloride and Indium Oxide Bromide"

Fortunatov, N.S. & Z.A. Fokina (1963)
Ukr. Khim. Zh. 29, 16-20
"Solubility of Gallium, Indium, and Thallium Chlorides in Sulfur Monochloride"

Fortunatov, N.S. & Z.A. Fokina (1967)
Ukr. Khim. Zh. 33(6), 640-1
"Reaction of Sulfur Dichloride with Gallium and Tin Chlorides"

Gadzhiev, S.M.,R.G. Bakhyshov, D.M. Suleimanov & A.A. Kuliev (1971)
Russ. J. Phys. Chem. 45(10), 1518
"Thermodynamic Investigation of the Gallium(II) Selenide-Iodine System"

Gerding, H. & D.J. Stufkens (1969)
Rev. Chim. Miner. 6(4), 795-815
"Raman Spectra And Structures of some Addition Compounds of SCl_4, $SeCl_4$, and $TeCl_4$"

Gerding, H., D.J. Stufkens & H. Gijben (1970)
Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 89(6), 619-24
"The Vibrational Spectra and the Ionic Structures of the Compounds $SCl_4 \cdot SO_3$, $SeCl_4 \cdot SO_3$, $TeCl_4 \cdot SO_3$, and $(CH_3)_4N \cdot SO_3Cl$"

Goggin, P.L., I.J. McColm & R. Shore (1966)
J. Chem. Soc. A, 1004-8
"The Oxyhalides of Indium"

Gol'dshtein, I.P., E.N. Gur'yanova, M.E. Peisakhova & R.R. Shifrina (1973)
Zh. Obshch. Khim. 43(11), 2347-51
"Complexes of Tellurium Tetrachloride with Group III Metal Halides"

Greenwood, N.N. & F.J. Worrall (1957)
J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 357-64
"Ionic and Covalent Forms of the Gallium Trihalide"

Hahn, H. & W. Klingler (1949)
Z. anorg. allg. Chem. 259, 135-42
"Über die Kristallstukturen von Ga_2S_3, Ga_2Se_3 und Ga_2Te_3"

Hahn, H. (1952)
Angew. Chem. 64, 203
"Zur Struktur der Galliumchalkogenide"

Hahn, H. & W. Nickels (1960)
Z. anorg. allg. Chem. 304, 100-8
"Über Sulfid-, Selenid- und Telluridhalogenide des Indiums"

Hahn, H. & W. Nickels (1962)
Z. anorg. allg. Chem. 314, 307-20
"Zur Struktur des Chalkogenidhalogenide des Indiums"

Hahn, H. & H. Katscher (1963)
Z. anorg. allg. Chem. 321, 85-93
"Über Chalkogenidhalogenide des Galliums"

Handbook of Chemistry and Physics (1980)
CRC Press, Cleveland Ohio

Hardy, A. & A.-M. Hardy (1963)
C. R. Acad. Sci. 256, 3477-9
"Structure Cristalline de l'Oxychlorure de Gallium,
Nouveau Type du Genre MOX"

Hardy, A. & D. Cottreau (1966)
C. R. Acad. Sci., Ser.C 262, 739-42
"Les Thiohalogenures de Gallium: $Ga_9S_8Cl_{11}$ et $Ga_9S_8Br_{11}$"

International Tables for X-Ray Crystallography (1969)
Vol.I, The Kynoch Press, Birmingham

Jagodzinski, H. (1949)
Acta Cryst. 2, 201-7
"Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluß auf die Röntgeninterferenz I. Berechnung des Fehlordnungsgrades aus Röntgenintensitäten"

Julien-Pouzol, M., S. Jaulmes, M. Guittard & F. Alapini (1979)
Acta Cryst. B35, 2848-51
"Monotellure de Gallium, GaTe"

Karakostas, T. & N.A.Economou (1975)
Phys. Stat. Sol.(a) 31, 89-99
"Ordered Phases of In_2Te_3"

Keppert, D.L. (1972)
Academic Press, New York
"The Early Transition Metals"

Khan, M.Y. (1977)
J. Appl. Cryst. 10, 70-1
"Crystal Data for ß-Ga_2Se_3"

Kleber, W. (1969)
VEB Verlag Technik Berlin
"Einführung in die Kristallographie"

Klemm, W. (1926)
Z. anorg. allg. Chem. 152, 252-66
"Messungen an Indiumhalogeniden.I."

Kniep, R. & A. Schaefer (1975)
Chem. Exp. Didakt. 1, 153-8
"Differentialthermoanalyse-ein selbst zu bauendes Meßsystem als Zugang zur Festkörperchemie"

Kniep, R. (1976)
nicht veröffentlicht

Kniep, R., D. Mootz & A. Schaefer (1979)
Thermochemica Acta 29, 121-7
"A DTA System with Simple "Triaccontrol" and its Application in Laboratoty Courses and Research"

Kniep, R. & A. Wilms (1980)
Mat. Res. Bull. 15, 763-70
"Phase Relations in the $InBr_3$-In_2Te_3 Sytsem and the Crystal Structure of InTeBr"

Kniep, R. (1981)
priv. Mitteilung

Knupperts, H.-G. (1981)
Schriftliche Hausarbeit im Rahmen der Ersten Staatsprüfung für das Lehramt, Universität Düsseldorf
"Phasenbeziehungen in den Systemen Gallium-Selen-Brom und Gallium-Selen-Iod"

Konov, A.V., S.M. Chernykh, & V.V. Safonov (1975)
Russ. J. Inorg. Chem. 20(11), 1736-7
"Derivatographic Study of the Thermal Stability of Compounds of the Type $TeCl_4$ MCl_n"

Kuliev, A.A., S.M. Gadzhiev, S.I. Filatova, D.M. Suleimanov & G.A. Zaidoca (1971)
Izvest. Vysshikh. Ucheb. Zavedenii, Khim. i Khim. Tekhnol. 14(11), 1619-21
"Thermodynamic Study of Equilibrium in the Gallium Tellurid Iodine System"

van Landuyt, J., G. van Tendeloo & S. Amelinckx (1974)
Phys. Stat. Sol.(a) 26, K103-4
"New Low-Temperature Phase in α-In_2Se_3"

Likforman, A. & D. Carre (1978)
Acta Cryst. B34, 1-5
"Structure Cristalline du Seleniure d'Indium In_2Se_3"

Matyashchuk, I.V. & Z.A. Fokina (1978)
Ukr. Khim. Zh. 44(1), 97-9
"Phase Diagram of the Gallium Chloride-Sulfur Chloride ($GaCl_3$-S_2Cl_2) System"

Moh, G.H. (1969)
N. Jb. Miner. Abh. 111/3, 227-63
"The Tin-Sulfur System and Related Minerals"

Mooser, E. & W.B. Pearson (1957)
J. Chem. Phys. 26, 893-99
"Recognition and Classification of Semiconducting Compounds with Tetrahedral sp^3 Bonds"

Morawietz, W., H. Morawietz & G. Brauer (1962)
Z. anorg. allg. Chem. 316, 220-30
"Das Zustandsdiagramm der Indiumbromide"

Müller von Blumencron, M. (1980)
Schriftliche Hausarbeit im Rahmen der Ersten Staatsprüfung für das Lehramt, Universität Düsseldorf
"Phasenbeziehungen in den Systemen Indium-Tellur-Brom und Indium-Tellur-Iod"

Newman, P.C., J.C. Brice & H.C. Wright (1961)
Philips Res. Rept. 16, 41-50
"The Phase Diagram of the Gallium-Tellurium System"

Newman, P.C. & J.A. Cundale (1963)
Nature 200, 876
"Superlattice Structure in Ga_2Te_3"

Osamura, K., Y. Murakami & Y. Tomiie (1966)
J. Phys. Soc. Japan 21, 1848
"Crystal Structures of α- and ß-Indium Selenide, In_2Se_3"

Palatnik, L.S. & E.K. Belova (1966)
Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater. 2(4), 770-1
"The Ga-Se Diagram"

Pauling, L. (1960)
Cornell University Press, Ithaca, N.Y.
"The Nature of the Chemical Bond"

Petrov, K.I., A.V. Konov, Yu.M. Golovin, V.A. Grin'ko,
V.V. Safonov & V.P. Ksenzenko (1974)
Russ. J. Inorg. Chem. 19(1), 45-7
"Laser Raman Spectra of Potassium, Rubidium, Caesium, and
Thallium(I) hexachlorotellurates(IV) and Hexabromo-
tellurates(IV)"

Phillips, J.C. (1973)
Academic Press, New York and London
"The Bonds and Bands in Semiconductors"

Reski, H.D. (1981)
Dissertation Universität Düsseldorf
"Festkörper- und strukturchemische Untersuchungen in den
Systemen Arsen-Chalkogen-Halogen"

Rice, D.A. (1978)
Coord. Chem. Rev. 25, 199-227
"The Sulphido-, Seleno-, and Telluro-Halides of the
Transition Elements"

Rigin, V.I., & S.S. Batsanov (1965)
Russ. J. Inorg. Chem. 10(7), 950-1
"Tetrathallium Sulfide Tetrachloride and Selenide Tetrachloride"

Roos, G., G. Eulenberger & H. Hahn (1973)
Z. anorg. allg. Chem. 396, 284-96
"Die Kristallstruktur von InTeCl; ein neuer defekttetraedrischer Strukturtyp"

Safonov, V.V., A.V. Konov & B.G. Korshunov (1970)
Russ. J. Inorg. Chem. 15(4), 588
"Interaction ot Tellurium(IV)Chloride with Silver and Thallium(I)Chlorides"

Safonov, V.V., V.A. Grin'ko, M.B. Varfolomeev, E.S. Malysheva & V.I. Ksenzenko (1973)
Russ. J. Inorg. Chem. 18(10), 1503-4
"Reaction of Tellurium Tetrabromide with Copper(I), Silver, and Thallium(I) Bromides"

Safonov, V.V. & O.V. Lemeshko (1973)
Russ. J. Inorg. Chem. 18(7), 1035-7
"Interaction of Tellurium(IV) Iodide with Lithium, Copper(I), Silver, and Thallium(I)Iodides"

Safonov, V.V., S.M. Chernykh, B.G. Korshunov & V.I. Ksenzenko (1977)
Russ. J. Inorg. Chem. 22(3), 438-9
"The Chlorine-Indium-Tellurium System"

Safonov,V.V., S.M. Chernykh & B.G. Korshunov (1978)
Russ. J. Inorg. Chem. 23(2), 271-3
"Triangulation of the Iodine-Indium-Tellurium System"

Safonov, V.V. & S.M. Chernykh (1980)
Russ. J. Inorg. Chem. 25(3), 444-446
"The I-In-Te System"

Sawitzki, G. (1979)
Fifth European Crystallographic Meeting, Kopenhagen
priv. Mitteilung

Sawitzki, G., D. Müller & H. Hahn (1980)
Mat. Res. Bull. 15, 753-62
"Die Kristallstrukturen von InTeI und InSeI"

von Schnering, H.G. (1977)
Chapter 14 in:
A.L. Reingold (Edit.): Homoatomic Rings, Chains, and Makromolecules of Main-Group Elements
Elsevier, New York

Scott, J.F. (1974)
Rev. Mod. Phys. 46(1), 83-128
"Soft-Mode Spectroscopy: Experimental Studies of Structural Phase Transitions"

Simon, A. (1971)
J. Appl. Cryst. 4, 138
"Untersuchungen mit einer neuen Röntgenkamera: Phasenumwandlung im festen Bromwasserstoff"

Slavnova, G.K. (1963)
Russ. J. Inorg. Chem. 8(10), 1161-3
"Polymorphism of In_2Se_3"

Smith, D.K. & C.F. Cline (1965)
Acta Cryst. 18, 393-7
"The Crystal Structure of ß-Beryllia"

Swanson, H.E. & E. Tatge (1953)
Natl. Bur. Standards (U.S.) Circ. 539, Vol 1, 95
"Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns"

Swanson, H.E., R.K. Fuyat & G.M. Ugrinic (1955a)
Natl. Bur. Standards (U.S.) Circ. 539, Vol 4, 53
"Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns"

Swanson, H.E., N.T. Gilfrich & G.M. Ugrinic (1955b)
Natl. Bur. Standards (U:S:) Circ. 539, Vol 5, 75
"Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns"

Swanson, H.E., N.T. Gilfrich & M.I. Cook (1957)
Natl. Bur. Standards (U.S.) Circ. 539, Vol 7, 57
"Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns"

Templeton, D.H. & G.F. Carter (1954)
J. Phys. Chem. 58, 940-4
"The Crystal Structure of Yttrium Trichloride and Similar Compounds"

Vlasse, M., J.-C. Massies & B.L. Chamberland (1973)
Acta Cryst. B29, 627-31
"Etude Structurale de l'Oxyfluorure d Indium"

Wallwork, S.C. & I.J. Warrall (1965)
J. Chem. Soc. 1816-20
"The Crystal Structure of Gallium Trichloride"

Walton, R.A. (1972)
Progress in Inorganic Chemistry 16, 1-126
"Halides and Oxyhalides of the Early Transition Series and their Stability and Reactivity in Nonaqueous Media"

Wells, A.F. (1975)
Clarendon Press, Oxford
"Structural Inorganic Chemistry"

Woolley, J.C. & B.R. Pamplin (1959)
J. Less Common Metals 1, 362-76
"The Ordered Crystal Structure of In_2Te_3"

Zaidova, G.A., A.A. Kuliev & S.M. Gadzhiev (1973)
Uch. Zap. Azerb. un-t. Ser. Khim. Nauk. 4, 51-4
"Interaction and Vapor Composition in the System Indium Selenide-Iodine"

Zaidova, G.A., S.M. Gadzhiev & A.A. Kuliev (1974)
Azerb. Khim. Zh. 5-6, 140-2
"Thermodynamic Study of the Indium Sulfide (In_2S_3)-Indium Iodide (InI_3) System"

Zaidova, G.A., S.M. Gadzhiev & R.G. Bakhyshov (1979)
Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater. 15(8), 1482-3
"Reactions in the System GaTe-Br_2"

Herrn Prof. Dr. R. Kniep gilt mein aufrichtiger Dank für die Anregung zu dieser Dissertation, seine großzügige wissenschaftliche Unterstützung und stete Anteilnahme am Fortgang der Arbeit.

Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. D. Mootz für die Bereitstellung von Institutsmitteln und sein förderndes Interesse an dieser Arbeit.

Frau Dipl.-Phys. E. M. Oellig danke ich herzlichst für die umfangreiche Unterstützung bei der Reinschrift der Manuskriptes. Die zahlreichen Fotoarbeiten wurden von Frl. A. Ippers und Herrn A. Schaefer ausgeführt.

Allen denen, die durch Diskussions- und Hilfsbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sei ebenfalls gedankt, insbesondere Herrn Dr. H. Wunderlich für seine hilfreichen Hinweise zur Röntgenstrukturanalyse.

Mein Dank gilt weiterhin der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie, die das Forschungsprojekt finanziell unterstützen.

Lebenslauf

Geburtstag	2. März 1955
Geburtsort	Düsseldorf
Eltern	Kaufmännischer Angestellter Karl Wilms und Ehefrau Christel Wilms geb. Czwikla
Schulbildung	
1961 - 1965	Volksschule an der Helmholtz- straße, Düsseldorf
1965 - 1973	Mathematisch-Naturwissenschaftliches Lessing-Gymnasium, Düsseldorf
Studium	
1973 - 1978	Chemiestudium an der Universität Düsseldorf
Dezember 1975	Diplom-Vorprüfung
September 1978	Diplomprüfung Diplomarbeit an dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie unter Leitung von Prof. Dr. D. Mootz mit dem Thema "Untersuchungen an sauren Aluminium- phosphaten"
seit 1979	Anfertigung der vorliegenden Dissertation und Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle

FOTODRUCK J. MAINZ — Telefon: (02 41) 2 73 05
Neupforte 13, Nähe Markt, 5100 Aachen